

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Adsorción de CO, O₂ y CO₂ y oxidación catalítica de CO
sobre óxidos La Me O₃**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Manuel Díez Tascón

DIRECTOR:

Luis González Tejuca

Madrid, 2015

T 66.0
DIE

Juan Manuel Díez Tascón

BIBLIOTECA UCM



5303517214

ADSORCION DE CO, O₂ Y CO₂ Y OXIDACION CATALITICA
DE CO SOBRE OXIDOS La Me O₃

X-53-044276-X

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

N.º Registro 10.814

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1985

Colección Tesis Doctorales. Nº

179/85

© Juan Manuel Díez Tascón
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 28015 Madrid
Madrid, 1985
Xerox 9400 X 721
Depósito Legal: M-26857-1985

AUTOR: JUAN MANUEL DIEZ TASCON

**ADSORCION DE CO, O₂ Y CO₂ Y OXIDACION
CATALITICA DE CO SOBRE OXIDOS La Me O₃**

DIRECTOR: LUIS GONZALEZ TEJUCA

**DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

Año 1981

Este trabajo ha sido realizado en la Unidad Estructural de Catalizadores, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr. Luis González Tejuca a quien deseo expresar mi agradecimiento por su constante estímulo y ayuda.

Asimismo, agradezco al Dr. Gojko Kremeníć, Director del citado Instituto, las facilidades recibidas, al Dr. Jesús A. Pajares sus valiosas orientaciones y a los Dres. S. Mendioroz, J. L. García Fierro y J. C. Conesa su eficaz colaboración.

Por último, quiero hacer constar que en el período 1977-1980, he disfrutado de una beca del C.S.I.C. con la cual ha sido posible la realización de este trabajo.

A mis padres y hermana.

I N D I C E

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| I. <u>INTRODUCCION</u> | 1 |
| II. <u>ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS DE PE-ROVSKITAS</u> | 4 |
| II. 1. <u>ESTRUCTURA</u> | 4 |
| II. 1. 1. <u>La estructura de Perovskita</u> | 4 |
| II. 1. 2. <u>Factores de tolerancia</u> | 8 |
| II. 1. 3. <u>Características de los óxidos LaMeO₃</u> | 9 |
| II. 2. <u>PROPIEDADES CATALITICAS</u> | 13 |
| II. 2. 1. <u>Oxidación de CO e hidrocarburos</u> | 13 |
| II. 2. 2. <u>Reducción de NO</u> | 14 |
| II. 2. 3. <u>Otras reacciones</u> | 15 |
| II. 3. <u>INFLUENCIA DE ALGUNAS CARACTERISTICAS DE LAS PEROVSKITAS EN SUS PROPIEDADES CATALITICAS</u> | 17 |
| II. 3. 1. <u>Características estructurales</u> | 17 |
| II. 3. 2. <u>Propiedades magnéticas y eléctricas</u> | 17 |
| II. 3. 3. <u>No estequiometría y compensación de carga</u> | 18 |
| II. 3. 4. <u>Propiedades superficiales</u> | 19 |
| III. <u>TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA</u> | 21 |
| III. 1. <u>MEDIDA DE PROPIEDADES CATALITICAS</u> | 21 |
| III. 1. 1. <u>Catalizadores y gases</u> | 21 |
| III. 1. 1. 1. <u>Catalizadores</u> | 21 |
| III. 1. 1. 2. <u>Gases</u> | 22 |
| III. 1. 2. <u>Aparato dinámico para la realización de medidas cinéticas</u> | 23 |
| III. 1. 2. 1. <u>Sistema de introducción y medida de flujos gaseosos</u> | 23 |
| III. 1. 2. 2. <u>Unidad precalentador-reactor</u> | 25 |
| III. 1. 2. 3. <u>Sistema de análisis</u> | 25 |
| III. 1. 3. <u>Procedimiento experimental</u> | 26 |

INDICE (Continuación)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| III. 2. MEDIDAS DE ADSORCION | 28 |
| III. 2. 1. <u>Adsorbente y gases</u> | 28 |
| III. 2. 1. 1. Adsorbente | 28 |
| III. 2. 1. 2. Gases | 28 |
| III. 2. 2. <u>Aparato volumétrico de adsorción</u> | 29 |
| III. 2. 3. <u>Procedimiento experimental</u> | 33 |
| III. 3. OTRAS TECNICAS | 36 |
| IV. <u>PREPARACION Y CARACTERIZACION DE OXIDOS LaMeO₃ ..</u> | 38 |
| IV. 1. SELECCION DE LOS OXIDOS ABO ₃ | 38 |
| IV. 2. METODOS DE PREPARACION DE OXIDOS DOBLES | 40 |
| IV. 3. PREPARACION DE LOS OXIDOS LaMeO ₃ | 41 |
| IV. 4. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION DE LOS PRECUR- SORES. | 43 |
| IV. 5. ADSORCION DE N ₂ Y PROPIEDADES TEXTURALES ... | 56 |
| V. <u>ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA OXIDACION DE CO DE LOS OXIDOS LaMeO₃</u> | 65 |
| V. 1. INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION | 65 |
| V. 2. INFLUENCIA DEL ELEMENTO METALICO DE TRAN- SICION | 70 |
| V. 3. ESTUDIO DEL OXIDO LaCoO ₃ | 76 |
| V. 3. 1. <u>Influencia de la relación CO/O₂ y de la veloci- dad espacial</u> | 76 |
| V. 3. 2. <u>Desactivación</u> | 79 |
| VI. <u>ADSORCION DE O₂ SOBRE LaCoO₃</u> | 81 |
| VI. 1. DATOS DE EQUILIBRIO | 81 |
| VI. 2. ISOSTERAS Y CALORES DE ADSORCION | 86 |
| VI. 3. ENTROPIA DE ADSORCION | 90 |
| VI. 3. 1. <u>Entropía experimental</u> | 90 |
| VI. 3. 2. <u>Modelos teóricos</u> | 91 |
| VI. 4. MODELOS DE ADSORCION | 97 |
| VI. 4. 1. <u>Modelo BET</u> | 97 |
| VI. 4. 2. <u>Modelo de Freundlich</u> | 99 |

INDICE (Continuación)

| | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| VI. 5. RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO | 102 |
| VI. 6. COADSORCION | 104 |
| VI. 7. ESPECIES ADSORBIDAS | 108 |
| VII. <u>ADSORCION DE CO SOBRE La Co O₃</u> | 111 |
| VII. 1. DATOS DE EQUILIBRIO | 111 |
| VII. 2. CALORES DE ADSORCION | 115 |
| VII. 3. ENTROPIA DE ADSORCION | 117 |
| VII. 4. MODELOS DE ADSORCION | 123 |
| VII. 5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA | 123 |
| VII. 6. COADSORCION | 125 |
| VII. 7. ESPECIES ADSORBIDAS | 131 |
| VIII. <u>ADSORCION DE CO₂ SOBRE La Co O₃</u> | 133 |
| VIII. 1. DATOS DE EQUILIBRIO | 133 |
| VIII. 2. CALORES DE ADSORCION | 136 |
| VIII. 3. ENTROPIA DE ADSORCION | 138 |
| VIII. 4. MODELOS DE ADSORCION | 141 |
| VIII. 5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA | 143 |
| VIII. 6. COADSORCION | 146 |
| VIII. 7. ESPECIES ADSORBIDAS | 150 |
| IX. <u>CINETICA Y MECANISMO DE LA REACCION DE OXIDA- CION DE CO SOBRE La Co O₃</u> | 152 |
| IX. 1. RESULTADOS CINETICOS | 152 |
| IX. 2. ESPECIES SUPERFICIALES | 152 |
| IX. 3. ANALISIS CINETICO | 157 |
| IX. 4. MECANISMO | 161 |
| X. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u> | 164 |
| XI. <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 168 |

1. INTRODUCCION

La Catálisis representa, actualmente, una alternativa de considerable interés para la solución de algunos problemas tecnológicos tales como la conversión del carbón en productos químicos, la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno y la eliminación de contaminantes gaseosos. Es en este último en donde los óxidos con estructura de perovskita han encontrado su aplicación más importante (1).

Las perovskitas son bien conocidas, desde hace algún tiempo, por sus propiedades físicas de interés tecnológico como ferroelectricidad, piezoelectricidad, magnetismo, etc. Por otra parte presentan una versatilidad tan amplia que han sido utilizadas, durante décadas, como materiales modelo en la Física del Estado Sólido. Sin embargo, solo recientemente, se han realizado estudios sobre su actividad catalítica en un amplio espectro de reacciones.

El estudio creciente de estos sólidos en cuanto a su posible aplicación para la eliminación de contaminantes atmosféricos procedentes de los gases producidos por motores de explosión ha sido debido, principalmente, a las limitaciones cada vez más severas impuestas en este tipo de emisiones y a la carestía de los metales nobles actualmente utilizados como catalizadores. Todo ello ha hecho aconsejable la búsqueda de nuevos materiales que, teniendo una actividad alta en procesos de oxidación total, su precio se mantenga dentro de límites aceptables.

Para mejorar las propiedades de un catalizador dado es necesario profundizar en el estudio del mecanismo de las reacciones en las que interviene, puesto que el conocimiento de éste permite definir, de forma precisa, las condiciones físicas y químicas necesarias para favorecer una reacción determinada (2). Gran parte de los trabajos sobre perovskitas como catalizadores, realizados hasta la fecha, son de carácter empírico y han tendido únicamente hacia la determinación de actividades catalíticas en condiciones muy restringidas y al ajuste de datos cinéticos a una ecuación potencial. Solo en algunos casos (3, 4) se han llevado a cabo estudios sistemáticos tendentes a la dilucidación de mecanismos de reacción.

En esta Memoria se describe un trabajo de investigación dirigido al estudio de las propiedades de adsorción y propiedades catalíticas en procesos de oxidación, de óxidos La Me O_3 (Me, metal de la primera serie de transición) y en especial del La Co O_3 , perovskita ampliamente utilizada, como componente base, en catalizadores para la oxidación total de CO e hidrocarburos y reducción simultánea de NO_x . Como reacción test se eligió la oxidación de CO de considerable interés en los problemas relacionados con la eliminación de contaminantes atmosféricos.

En primer lugar (II) se hace un estudio sobre la estructura y las propiedades catalíticas de perovskitas y la relación entre ambas. En este capítulo inicial se incluye, también, la influencia de algunas características físicas y químicas (propiedades magnéticas, eléctricas, no estequiometría, propiedades superficiales) en su actividad catalítica. Estas consideraciones van a ser de utilidad, posteriormente, para llegar a una mejor comprensión de las propie-

dades de estos óxidos como adsorbentes y catalizadores. A continuación (IV) se comparan los diferentes métodos de preparación utilizados, se lleva a cabo un análisis textural de las muestras y se discuten las condiciones más convenientes para la obtención de óxidos de superficie específica adecuada para su uso en Adsorción y Catálisis.

En el capítulo V se describe la influencia del método de preparación, del elemento metálico de transición y de las condiciones de operación en la actividad catalítica de la serie de compuestos La Me O_3 . Asimismo, se llevó a cabo un amplio estudio de la adsorción de O_2 , CO y CO_2 (reactantes y producto de la reacción catalítica bajo estudio) sobre el óxido La Co O_3 (VI - VIII), que exhibió la actividad más alta.

Los datos obtenidos acerca de la naturaleza de los centros activos implicados en los procesos de adsorción y de la naturaleza y propiedades de las especies superficiales formadas, junto con un análisis cinético de la oxidación de CO sobre La Co O_3 (IX) permiten proponer el mecanismo de reacción más probable.

Dada la variedad de temas tratados en esta Memoria y, en consecuencia, la dificultad que implicaría hacer una discusión conjunta sobre todo el trabajo realizado, en cada capítulo, una vez descritos los resultados experimentales, se hace un análisis y discusión de los mismos. Finalmente (IX), se hace una breve discusión de todos ellos dirigida al estudio del mecanismo de reacción. Las técnicas utilizadas y la metodología seguida en las diferentes partes se recogen, en su totalidad, en (III).

II. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES CATALITICAS DE PEROVSKITAS

II. 1. ESTRUCTURA

II. 1. 1. La estructura de Perovskita

Las perovskitas constituyen una familia de sólidos de estructura cristalina similar a la del mineral del mismo nombre (CaTiO_3). Existen dos clases fundamentales de materiales que cristalizan con esta estructura: a) sólidos de carácter iónico con fórmula química ABX_3 (A, catión de gran tamaño; B, catión de tamaño menor; X, anión); b) aleaciones de fórmula MXM' (M, M', átomos metálicos; X, átomo intersticial, que suele ser B, C ó N). De ambas, la primera es, sin duda, la más importante. En ella, el anión X más frecuente es el O^{2-} pero también existen perovskitas con iones fluoruro (KNiF_3), oxifluoruro (LiNbO_2F), cloruro (CsFeCl_3) y bromuro (CsHgBr_3); son menos frecuentes los sulfuros (BaTiS_3), hidruros (LiBaH_3) y nitruros (Fe_3NiN). En adelante centraremos este estudio en los óxidos ABO_3 .

La estructura ideal de perovskita consiste en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de iones O y A, en proporción 3:1, y de iones B que ocupan la cuarta parte de los intersticios octaédricos, no adyacentes a los cationes A. La celdilla unidad cúbica, perteneciente al grupo espacial $\text{Pm } 3\text{m}$ se muestra en la Figura 1. Convencionalmente, se suele centrar el ori-

gen en los iones B (Fig. 1 a), que ocupan los vértices del cubo estando el ión A en el centro y los iones oxígeno en los puntos medios de las aristas. Puede observarse que el ión B está 6-coordinado, y el ión A 12-coordinado por iones oxígeno. Los octahedros BO_3 comparten vértices que forman el esqueleto que da estabilidad a la estructura. En la Figura 1 b, obtenida por desplazamiento de 1 a en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, se observa claramente el empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de los iones A y O. En la Figura 1 c se muestra la celda unidad centrada en los iones A; en ella se puede ver el empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras del conjunto de octahedros BO_3 . La estructura perovskita (Fig. 2) es una superestructura del tipo ReO_3 , por introducción de iones A en los grandes intersticios dodecahédricos existentes en el edificio de octahedros BO_3 .

La estabilidad de la estructura de perovskita proviene, fundamentalmente, de la energía electrostática de Madelung debida a los cationes B ocupantes de sus huecos octahédricos, y viene determinada por la tendencia de este ión hacia una coordinación octahédrica y una carga iónica fuerte. El segundo requisito de estabilidad es que el catión A, que ocupa los huecos dodecahédricos, tenga un tamaño grande. Pueden ocupar posiciones A los iones de los elementos de los grupos I, II y III a, iones de transición interna, Bi^{3+} , Pb^{2+} , etc., con radios iónicos entre 0,90 y 1,4 Å próximos al del O^{2-} , (1,4 Å). Los iones B, de transición, deberán ser, por el contrario, suficientemente pequeños (con radios iónicos entre 0,51 y 0,75 Å) para mantener una hexacoordinación con el ión O^{2-} .

La estructura de perovskita aparece en numerosos óxidos en los que los iones A y B han sido parcialmente sustituidos. Estos ordenamientos pue-

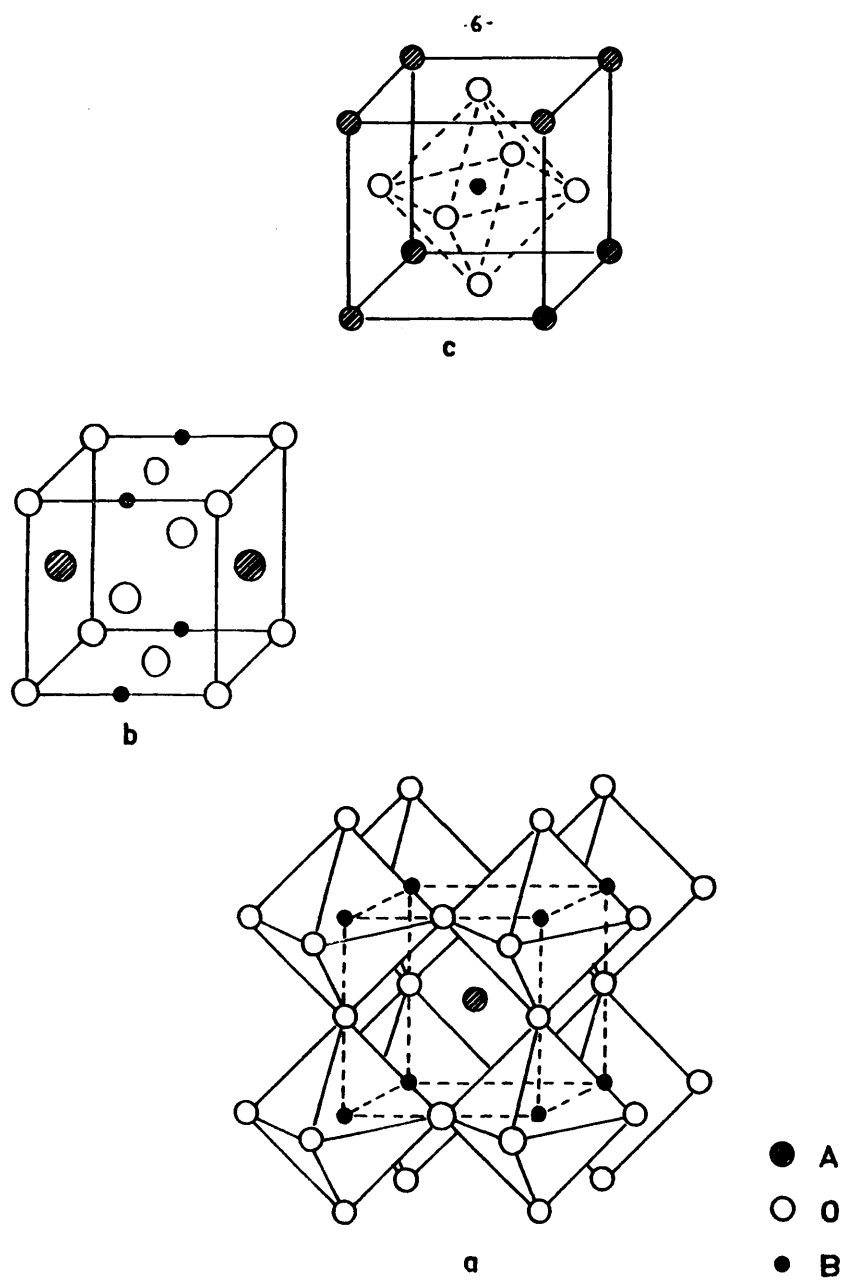
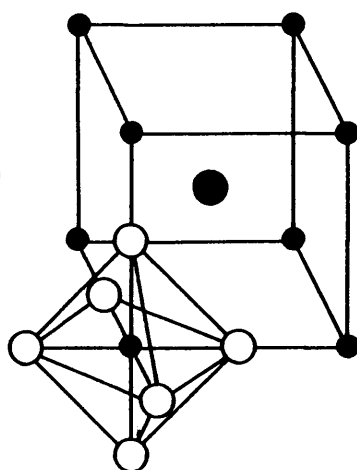


Fig.1

Perovskita



- 7 -

ReO₃

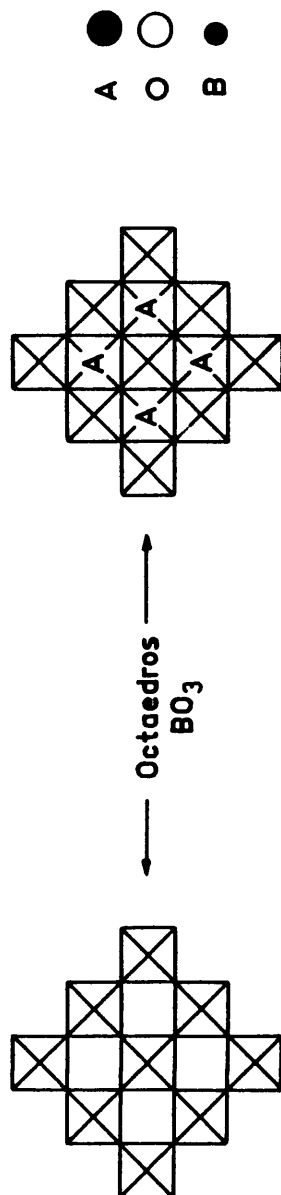
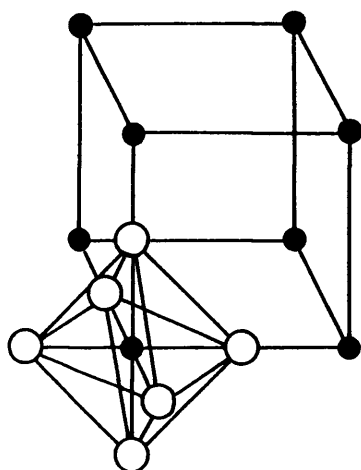


Fig. 2

den constituir estructuras con defectos en las que los sitios A y B están estáticamente ocupados por los iones sustituyentes y los de la estructura original.

II.1.2. Factores de tolerancia

El primer prerequisite para que se produzca una estructura perovskita estable es que el sub-ordenamiento de octahedros BO_3 , que forma su esqueleto, sea estable. Si el radio de B es $r_B < 0,51 \text{ \AA}$, este catión no alcanza la distancia óptima de separación con respecto al oxígeno y, en el caso de un óxido sencillo, pasaría inmediatamente a estabilizar su estructura mediante una coordinación menor.

Formado el edificio de octahedros BO_3 (Fig. 1 a), se logra una estabilización adicional acomodando un catión de gran tamaño, A, dentro de este esqueleto. Para alcanzar una longitud de enlace óptima A-O, el conjunto debe, generalmente, distorsionarse; si la distorsión es grande, otros grupos espaciales compiten con el de la perovskita. Si el ión A es del mismo tamaño que el O^{2-} y llena totalmente su hueco dodecahédrico, la longitud de la línea que une los centros de dos oxígenos opuestos con un ión A en el centro será $(2 r_A + r_O)$, suponiendo enlace iónico puro, usando los radios iónicos definidos por Goldschmidt (5). Esta longitud es igual a $\sqrt{2}$ por la diagonal del cubo; por tanto:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1)$$

relación que cumplen los radios iónicos en una perovskita ideal. La estructura

tolera un cierto grado de variación respecto de la ecuación anterior, de modo que Goldschmidt definió un factor de tolerancia que introdujo en la expresión anterior:

$$r_A + r_O = t \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (2)$$

Los límites de t para que se mantenga la estructura de perovskita son $0,75 < t < 1,0$. Esta condición no es suficiente, puesto que además los cationes A y B deben ser estables en sus coordinaciones de 12 y 6, respectivamente, por lo que sus radios deben, individualmente, cumplir las condiciones: $r_A > 0,90 \text{ \AA}$; $r_B > 0,51 \text{ \AA}$.

Para $t < 0,75$ la estructura que se produce es tipo ilmenita. Entre los valores $0,75 < t < 0,9$ ocurre una distorsión cooperativa de los octaedros unidos por los vértices para lograr la distancia de enlace A-O más adecuada (distorsión ortorrómbica), lo cual alarga la celdilla unidad. En el intervalo $0,9 < t < 1,0$ existen pequeñas distorsiones con simetría ortorrómbica o romboédrica. La fase cúbica ideal aparece únicamente a altas temperaturas y para valores de t muy próximos a 1. Cuando $t > 1,0$ las estructuras que pasan a ser estables son calcita y aragonito.

II.1.3. Características de los óxidos La Me O₃

Las perovskitas La Me O₃, estudiadas en esta Memoria, tienen valores altos de t por lo que presentan ligeras distorsiones ortorrómbicas o romboédricas (Tabla 1) y se aproximan, progresivamente, a la estructura cúbica ideal a medida que aumenta el número atómico y disminuye el radio iónico del

T A B L A 1

Propiedades cristalográficas de las perovskitas La Me O_3

| Me | Simetría | a, Å | b, Å | c, Å | Angulos |
|----|----------|-------|-------|-------|-----------|
| V | O' | 5,540 | 5,540 | 7,83 | - |
| Cr | O | 5,479 | 5,515 | 7,753 | - |
| Mn | O' | 5,533 | 5,722 | 7,694 | - |
| Fe | O | 5,556 | 5,565 | 7,862 | - |
| Co | R | 5,436 | - | - | = 60° 48' |
| Ni | R | 5,461 | - | - | = 60° 49' |

O : Ortorrómbica ($a < c/\sqrt{2}$)

O' : Ortorrómbica ($a > c/\sqrt{2}$)

R : Romboédrica.

elemento B, dentro de la primera serie de transición. Del La Co O_3 se conocen dos formas cristalográficas, con simetría $\overline{R}3c$, a temperaturas bajas (todos los iones Co(III) están en estado de bajo spin) y $\overline{R}3$, a temperaturas elevadas, en donde la activación térmica crea una población casi igual de iones Co(III) de alto y bajo spin.

De acuerdo con los factores de tolerancia (II.1.2.), la estabilidad de la estructura en la serie Ln Me O_3 aumentará con el radio iónico del elemento lantánido (Ln); de ahí que se conozcan bastantes perovskitas de lantano y muy pocas de los últimos elementos de esta serie de transición interna. Por otra parte, las estructuras correspondientes a iones de alto spin son más estables que las de bajo spin (la estabilidad máxima en la serie La Me O_3 corresponde a La Co O_3 de alto spin mientras que el La Ti O_3 es el compuesto de estabilidad mínima).

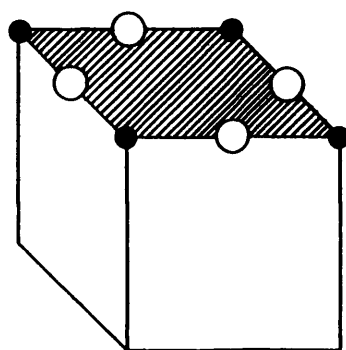
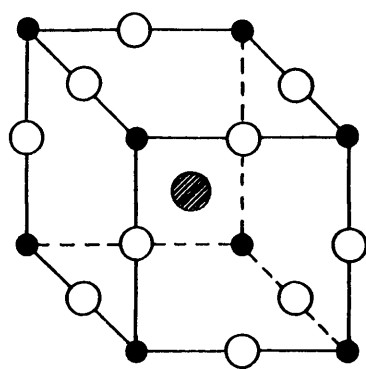
En la Tabla 2 se recoge el número de iones por unidad de superficie, calculados para el LaCoO_3 , suponiendo que los planos más expuestos son los de bajo índice de Miller (1,0,0), (1,1,0) y (1,1,1) (Figura 3), tomando un valor de $3,82 \text{ \AA}$ como arista del cubo. Conviene indicar, no obstante, que las perovskitas monocristalinas preparadas por crecimiento con fundentes y bajo presión exhiben, preferentemente, la cara (1,0,0) por lo que algunos autores suponen que es ésta la más frecuentemente expuesta.

T A B L A 2

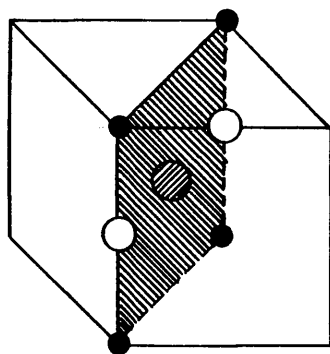
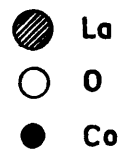
Concentraciones superficiales de los iones La^{3+} , Co^{3+} y O^{2-} en la perovskita LaCoO_3 para los tres planos de índice de Miller más bajo

| Plano | $\text{n}^\circ \text{La}^{3+}/100 \text{ \AA}^2$ | $\text{n}^\circ \text{Co}^{3+}/100 \text{ \AA}^2$ | $\text{n}^\circ \text{O}^{2-}/100 \text{ \AA}^2$ |
|--------------|---|---|--|
| (1,0,0) | - | 6,85 | 13,70 |
| (1,1,0) | 4,84 | 4,84 | 4,84 |
| (1,1,1) | - | 8,39 | - |
| Valor medio* | 1,61 | 6,69 | 6,18 |

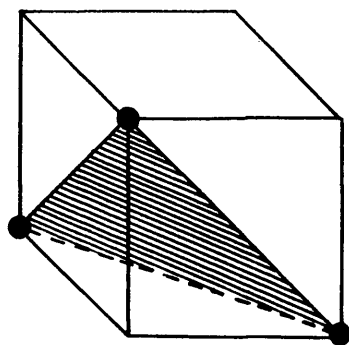
*Suponiendo igual contribución por parte de los tres planos.



(1,0,0)



(1,1,0)



(1,1,1)

Fig. 3

II. 2. PROPIEDADES CATALITICAS

II. 2. 1. Oxidación de CO e hidrocarburos

En los métodos convencionales para la eliminación de contaminantes procedentes de motores de explosión, CO e hidrocarburos son oxidados con aire en exceso; los catalizadores comunmente empleados son Pt y las aleaciones Pt - Pd cuya carestía obliga a la búsqueda de otros materiales de contacto que puedan sustituir a estos metales nobles. Los óxidos tipo perovskita tienen actividad catalítica y estabilidad térmica y química altas, en relación con los óxidos simples, y por ello han sido objeto de estudio como catalizadores de oxidación total, especialmente los compuestos a base de Mn y Co.

El uso del LaCoO_3 y perovskitas derivadas de éstas fue iniciado por Libby (6); posteriormente se realizaron estudios a nivel de laboratorio por Voorhoeve et al. (7), Banerle et al. (8), Berkstresser (9), Yao (10), Jhaveri et al. (11) y Mai et al. (12). Sorenson et al. (13) utilizaron técnicas que permiten simular las condiciones existentes en motores de explosión. Se investigó, asimismo, el Ba_2CoWO_6 (14) y perovskitas de manganeso (15) por Voorhoeve et al., Katz et al. (16), Yao (10) y Gallagher et al. (17). La actividad de estos compuestos para la oxidación de hidrocarburos es, en general, un orden de magnitud más baja que la observada para la oxidación de CO.

La introducción de pequeñas cantidades de Pt en $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ y perovskitas similares, por sustitución parcial en posiciones B, aumenta, de forma notable, su actividad catalítica y su resistencia al envenenamiento por SO_2 . Según Lauder (18) con $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,94}\text{Pt}_{0,03}\text{Ru}_{0,03}\text{O}_3$ depositado so-

bre un soporte monolítico de alúmina se puede llevar a cabo la oxidación de CO e hidrocarburos y reducción simultánea de NO (sistema catalítico de tres vías). Este catalizador presenta características de actividad y durabilidad competitivas con las de los catalizadores comerciales de Pt.

II. 2. 2. Reducción de NO

La eliminación del NO en los gases de escape de automóviles se lleva a cabo por dos procedimientos: En el sistema de doble lecho tiene lugar, en primer lugar, la reducción de NO con CO e hidrocarburos no quemados; a continuación, el gas con exceso de aire se pasa a un segundo lecho catalítico para la combustión del CO e hidrocarburos; la reducción de NO debe ser selectiva a N_2 y no a NH_3 puesto que éste se reoxidaría produciendo NO. Como catalizadores se utilizan, principalmente, perovskitas de Co y Ru; en esta estructura el Ru es mucho más estable que como metal soportado. En el sistema de tres vías se fija la proporción de agentes oxidantes y reductores en la mezcla gaseosa, dentro de un estrecho intervalo de estequiometría, mediante adiciones controladas de aire, para producir la conversión simultánea de NO, CO e hidrocarburos a N_2 , CO_2 y H_2O . En este caso, se utiliza como catalizador la perovskita anteriormente citada (II. 2. 1). Su actividad es muy sensible a las condiciones de operación y disminuye notablemente en atmósferas muy reductoras o muy oxidantes.

II. 2. 3. Otras reacciones

Una de las primeras aplicaciones de las perovskitas como catalizadores se llevó a cabo en el campo de la electrocatálisis (electrodos en células de combustible). Los resultados de Meadowcroft (19), utilizando La Co O_3 en lugar de Pt, impulsaron el estudio de estos sólidos como catalizadores de oxidación total. En una revisión posterior, el mismo autor (20) estudió la influencia de las propiedades eléctricas de los óxidos La Cr O_3 , La Co O_3 y $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co O}_3$ en sus propiedades catalíticas en células de combustible y en procesos de oxidación.

Sazonov et al. (21) estudiaron el intercambio homomolecular de oxígeno sobre óxidos La Me O_3 ($\text{Me} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$), Nd Co O_3 y Sm Co O_3 y determinaron velocidades de reacción y energías de activación; concluyen que, en la zona de temperaturas bajas, el ión lantánido es el catalíticamente activo mientras que a temperaturas altas es el ión de transición. Comparan los resultados obtenidos con diversos parámetros característicos de los sólidos como la energía de enlace metal-oxígeno.

Según Bazes et al. (22) el La Co O_3 tiene una actividad catalítica más alta que la de la espinela $\text{Cu Co}_2\text{O}_4$ para la reducción de SO_2 con CO. Estos óxidos presentan el inconveniente de producir COS. Con La Ti O_3 , sin embargo, puede llevarse a cabo esta reacción con formación de azufre elemental como único producto.

Raj y Srinivasan (23) estudiaron la descomposición del óxido nitroso sobre los óxidos Ln Mn O_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$). Estos autores observaron que el paso controlante de la velocidad de reacción es la desorción de oxígeno y las

energías de activación guardan una estrecha relación con los parámetros cristalinos del catalizador.

Ichimura et al. (24) estudiaron la hidrogenación de olefinas e hidrogenólisis de parafinas sobre perovskitas La Me O_3 ($\text{Me} = \text{Fe, Co, Al}$) y observaron la máxima actividad catalítica para el La Co O_3 ; por XPS se demostró que los iones Co^{3+} son los responsables de la ruptura del enlace C-C en la hidrogenólisis. Por otra parte, Lombardo et al. (25) observaron, para la reacción de hidrogenación de etileno catalizada por La Co O_3 , un máximo en actividad catalítica para un grado de reducción del óxido equivalente a 3 electrones por molécula; y mostraron la naturaleza metálica de los centros activos mediante medidas de autoenvenenamiento del catalizador y de autohidrogenación del hidrocarburo.

Las perovskitas se han utilizado, asimismo, como catalizadores para hidrotratamiento de fracciones de petróleo y licuefacción de carbón (26), oxidación de amoníaco (27), oxidación parcial de hidrocarburos (28), etc.

Como puede observarse, estos materiales tienen una amplia y creciente aplicación en el campo de la Catálisis. La gran variedad de iones A y B que pueden tomar parte en la estructura, la posibilidad de cambiar la valencia del ion B mediante selección adecuada de A, la sustitución parcial de cationes para formar compuestos $(\text{A A}') (\text{B B}') \text{O}_3$ y, por tanto, el control que se puede ejercer sobre los defectos superficiales, facilitan la preparación de perovskitas con propiedades muy específicas y justifican el hecho de que estos óxidos sean aptos para catalizar un gran número de reacciones.

II. 3. INFLUENCIA DE ALGUNAS CARACTERISTICAS DE LAS PEROVSKITAS EN SUS PROPIEDADES CATALITICAS

La estructura de perovskita constituye uno de los modelos más convenientes para establecer relaciones entre propiedades del sólido y propiedades catalíticas debido a su estabilidad y, como se mencionó anteriormente, a las amplias posibilidades de modificación de la composición de estos compuestos.

II. 3. 1. Características estructurales

Le Coustumer et al. (29) observaron que la actividad catalítica para algunas reacciones, del ión Co^{3+} en espinelas y perovskitas, en las que se mantiene el entorno octahédrico, es independiente de la estructura del sólido. Raj y Srinivasan (23), sin embargo, encontraron cierta relación entre la energía de activación para la descomposición de N_2O y los parámetros de red de los óxidos Ln Mn O_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$), utilizados como catalizadores. Asimismo, Shimizu (30) observó que la actividad catalítica para la oxidación de CO está relacionada con el factor de tolerancia y, por tanto, con la distorsión de la estructura en los óxidos La Me O_3 , estudiados en esta Memoria. Interpreta los resultados, este autor, en función de la variación del estado electrónico y de la energía de enlace del ión metálico de transición, en dicha serie.

II. 3. 2. Propiedades magnéticas y eléctricas

En los óxidos con estructura de perovskita están incluidos tanto superconductores ($\text{Na}_x \text{WO}_3$, $\text{Ba Pb}_{1-x} \text{Bi}_x \text{O}_3$) como un amplio espectro de com-

puestos que se extiende desde aisladores hasta conductores de carácter metálico. Goodenough (31) explica y clasifica sus diferentes comportamientos mediante fenómenos de interacción cooperativa e interacción localizada.

Rao y Bhide (32) han sugerido que las propiedades catalíticas de las perovskitas de cobalto están relacionadas con los estados de spin del metal de transición. Estos autores suponen que en el LaCoO_3 los iones de Co de alto spin (denominados Co^{3+}) son los centros de adsorción de CO mientras que los iones de bajo spin (denominados Co^{III}) favorecen el proceso $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$. Sis et al. (33) estudiaron la influencia de las propiedades físicas del LaCoO_3 reducido, en diferentes condiciones, sobre su actividad catalítica para la reducción de NO con CO. Detectaron la formación de la fase $\text{LaCo}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ ($0 < x \leq 0,08$; $0 \leq y \leq 0,5$) en las condiciones de reacción; a partir de medidas magnéticas postulan que la quimisorción de los reactivos está favorecida por la presencia de vacantes de oxígeno y de iones Co^{III} de bajo spin; su desorción tiene lugar mediante transformaciones electrónicas de iones de bajo spin en los correspondientes de alto spin.

II. 3. 3. No estequiometría y compensación de carga

Las perovskitas presentan, frecuentemente, composiciones que se separan de la estequiometría ABO_3 debido: a) A la presencia de defectos puntuales producidos, por ejemplo, por vacantes catiónicas en posición A como en los bronceos de wolframio Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) (34), o vacantes aniónicas como en LaCoO_{3-x} (3). Un caso poco frecuente es la denominada estequiometría oxidativa, bien caracterizada en el compuesto LaMnO_{3+x} donde x llega a to-

mar valores de 0,12 (35). b) A la competencia con estructuras similares cuando tienen lugar transformaciones de fase regidas por los tamaños relativos de los iones A y B. Es conocido, por ejemplo, el cambio de perovskita a la estructura de pirocloro $A_2B_2O_7$ y pirocloro no estequiométrico, $A_2B_2O_{7-x}$ (36).

En $La_{1-x}A_xCoO_3$ y $La_{1-x}A_xMnO_3$, la variación de A permite influir sobre la valencia del Co, por compensación de carga, y ello provoca cambios en la actividad catalítica para la oxidación de CO(3). Sobre este efecto se insistirá más adelante en el estudio de actividades catalíticas (V.3.1). La reducción de NO sobre estas perovskitas tiene lugar mediante un mecanismo de catálisis intrafacial con intervención del oxígeno de la red del sólido; la fortaleza del enlace del oxígeno superficial es de gran importancia y su modificación, por dopado o creación de vacantes, da lugar, asimismo, a cambios notables de actividad.

II. 3. 4. Propiedades superficiales

El conocimiento sobre la superficie de perovskitas es muy escaso. Morin et al. (37) proponen un modelo conceptual que describe la importancia de los factores de simetría para las reacciones catalizadas por $SrTiO_3$; afirman que estos compuestos poseen estados d superficiales notablemente localizados. Basándose en este modelo Sastri et al. (38) pusieron de manifiesto la importancia de la ocupación de orbitales d de simetría adecuada en óxidos $ATiO_3$ (A = Ba, Sr, Ca) para la desorción de O_2 y la adsorción de N_2O en la reacción de descomposición de N_2O .

Chien et al. (39) llevaron a cabo uno de los escasos trabajos de adsorción realizados sobre perovskitas; estudiaron la reducción catalítica de NO por CO y la cinética de adsorción de NO sobre LaCoO_3 y $\text{La}_{0,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CoO}_3$ y observaron que esta última es más rápida para el catalizador más activo. De los datos de adsorción extraen conclusiones sobre la naturaleza de los centros activos para esta reacción.

III. TECNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGIA

III.1. MEDIDA DE PROPIEDADES CATALITICAS

III.1.1. Catalizadores y gases

III.1.1.1. Catalizadores

Las perovskitas LaMeO_3 se obtuvieron por los procedimientos descritos en (IV), utilizando los siguientes productos: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 99,5 % de pureza mínima (p.m.) y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con un contenido en Cr entre 12,5 - 13,5 %, Carlo Erba; NH_4VO_3 con 99 % p.m., $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con 99 % p.m., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con 99 % p.m., ácido cítrico monohidratado con 99,5 % p.m. y $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ con 99 % p.m., Merck; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 99 % p.m., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 97 % y ácido oxálico dihidratado con 99,5 % p.m., Riedel-De Haën AG; y $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ con 99 % p.m., BDH.

A partir del polvo obtenido, se prepararon pastillas por prensado en una matriz cilíndrica a 400 Kg cm^{-2} (presión mínima para conseguir una buena consistencia mecánica), se trocearon en un mortero de ágata y se recogió la fracción de partículas comprendidas entre 0,1 - 0,5 mm de diámetro para la eliminación de problemas de difusión interna. Se utilizaron, en todos los casos, muestras de 0,5 g.

III. 1.1. 2. Gases

O₂, CO₂, He y N₂ fueron suministrados por Sociedad Española del Oxígeno (S. E. O.); el CO procede de Société de l'Air Liquide. En la Tabla 3 se indican los análisis de cada uno de ellos. Los gases fueron purificados por paso a través de dos bulbos colocados en serie, con tamiz molecular 5A, de Union Car-

T A B L A 3
Análisis de los gases empleados

| Gas | Pureza % en volumen | Impurezas en partes por mill  n | |
|-----------------|-------------------------|---|--|
| O ₂ | O ₂ ≥ 99,995 | H ₂ O ≤ 5 N ₂ ≤ 10 Ar ≤ 30 | K _r ≤ 2 C _n H _m ≤ 5 |
| CO | CO ≥ 99,97 | H ₂ O ≤ 5 N ₂ ≤ 100 O ₂ ≤ 25 | H ₂ ≤ 10 C _n H _m ≤ 150 |
| CO ₂ | CO ₂ ≥ 99,98 | H ₂ O ≤ 5 N ₂ ≤ 180 O ₂ ≤ 10 | |
| He | He ≥ 99,995 | H ₂ O ≤ 5 N ₂ ≤ 5 O ₂ ≤ 3 | H ₂ ≤ 10 Ne ≤ 5 C _n H _m ≤ 5 |
| N ₂ | N ₂ ≥ 99,99 | H ₂ O ≤ 5 O ₂ ≤ 2 gases nobles ≤ 20 | |

bide (gel de sílice para el CO₂), a fin de eliminar trazas de agua, y con carbón activo, Merck. de 1,5 mm de tamaño de partícula, para la eliminación de impurezas orgánicas (hidrocarburos, grasas, etc.).

III. 1. 2. Aparato dinámico para la realización de medidas cinéticas

En la Figura 4 se representa un esquema del aparato de flujo utilizado en los estudios de actividades catalíticas de perovskitas y cinética para la oxidación de CO, construido en vidrio pyrex. En esencia, consta de un sistema de introducción y medida de flujos gaseosos, una unidad precalentador-reactor y un sistema de análisis.

III. 1. 2. 1. Sistema de introducción y medida de flujos gaseosos

El He (usado como diluyente), O₂, CO y CO₂ se introducen en el aparato desde las correspondientes botellas; se utilizaron manorreductores de precisión H. Lüdi & Co., con las correspondientes válvulas de aguja. Se intercalaron tubos de vidrio en "U" con los materiales de purificación antes mencionados.

Los flujos gaseosos se midieron mediante caudalímetros tipo Venturi, provistos de manómetros de seguridad, de mercurio. Se dispuso de varios capilares para los diferentes gases, calibrados frente a buretas (B₁ en Fig. 4a) de 1,5, 10, 25, 50 y 100 cm³, por el método clásico del tiempo de desplazamiento de una burbuja de jabón. Las buretas B₂ y B₃, ambas de 200 cm³, se utilizaron para la determinación de flujos gaseosos totales. El manómetro M de ftalato de dibutilo permite la medida de la sobrepresión, de unos 10 mm Hg, en el interior del aparato.

A fin de eliminar el agua que procede de los medidores de burbuja pudiese pasar a la corriente gaseosa, se intercaló entre éstos y el precalentador un tubo de vidrio M-D, con gel de sílice, que además de desecador actúa como mezclador de gases, antes de su entrada al sistema de reacción.

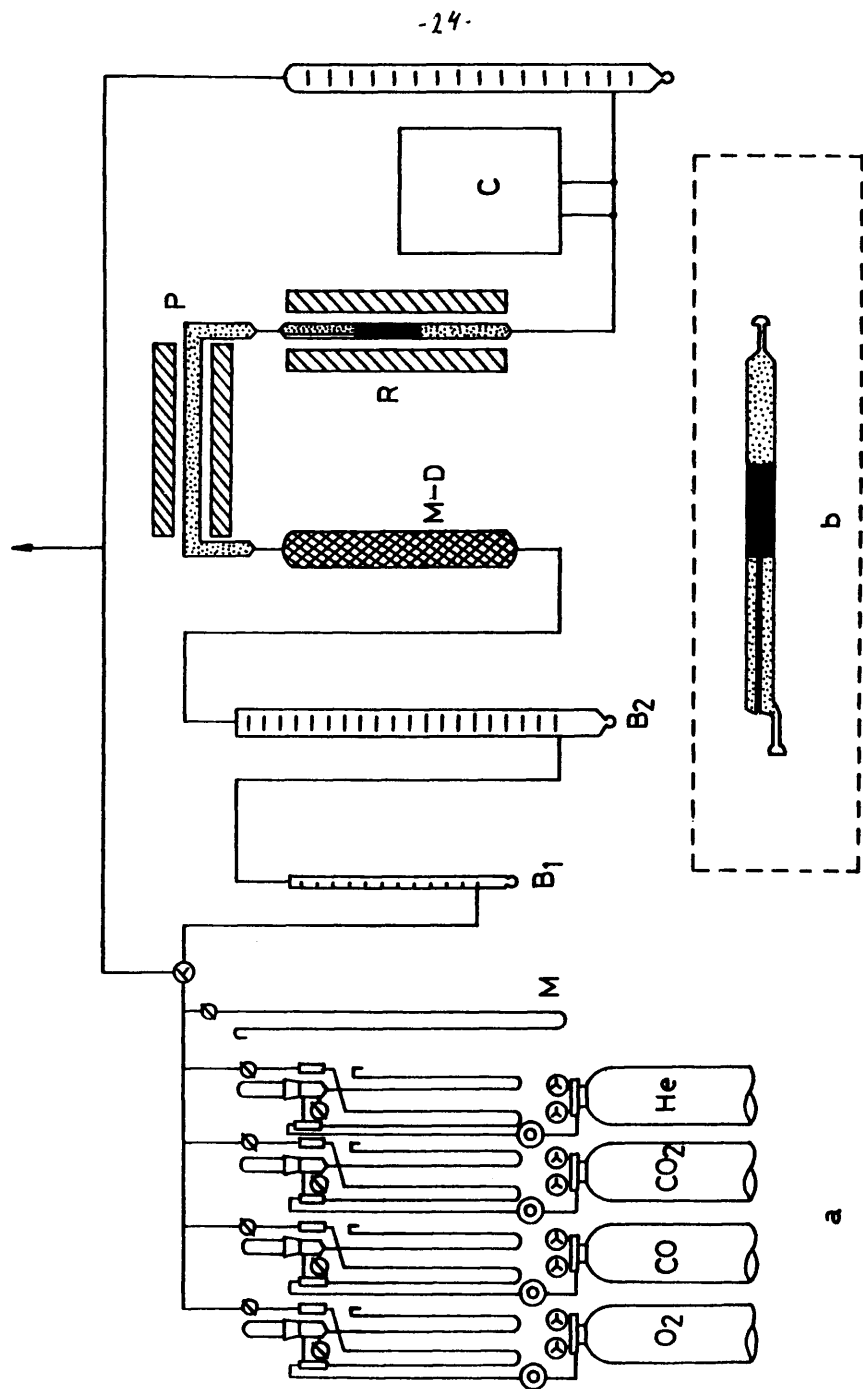


Fig. 4

III. 1. 2. 2. Unidad precalentador-reactor

El precalentador P (Fig. 4a) es un tubo cilíndrico con esferas de vidrio pyrex, rodeado por un horno que, mediante un sistema electrónico auto-transformador, se mantiene a la misma temperatura que el reactor. La conexión a éste se hizo mediante un sistema de rótula, con el tubo de unión calefactado y cubierto por un aislamiento de amianto.

En la Fig. 4b se da un esquema del reactor, R, (Fig. 4a) (un tubo cilíndrico de 6 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud) en el que el catalizador se dispone a manera de "sandwich" entre lana de vidrio. El resto del volumen se rellena con partículas de carborundo de tamaños comprendidos entre 1,0 y 1,4 mm para favorecer la uniformidad térmica. Se utilizó un horno alimentado por un regulador que opera con banda proporcional y tiene como elemento de control una resistencia de platino de 100 Ω . Se mantiene así la temperatura deseada con una tolerancia de $\pm 0,25$ K.

Por un tubo de 3 mm de diámetro y 150 mm de longitud se desliza un termopar de chromel-alumel, para la medida de la temperatura. Las diferencias de potencial se determinaron con un milivoltímetro digital Analogic QA 7522 de cuatro dígitos.

III. 1. 2. 3. Sistema de análisis

El sistema de análisis está constituido por un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard, modelo 700, C (Fig. 4a) colocado en línea a la salida del reactor. Las muestras gaseosas se introducen mediante una válvula de inyección, cuyo volumen, de 2,00 cm³, se calibró previamente. Se utilizó una columna de Porapak Q, de 80-100 mesh, Xpectrix International, de un diámetro

de 3 mm y una longitud de 4 m, que se activó, previamente a su utilización, por calentamiento a 523 K durante 4 h. en corriente de helio (utilizado como gas portador). Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

| | |
|----------------------------------|--|
| Temperatura del detector | = 473 K |
| Temperatura de la columna | = 313 K |
| Temperatura del inyector | = 373 K |
| Corriente a través del filamento | = 150 mA |
| Flujo de helio | = 20 cm ³ . min ⁻¹ |

Los tiempos de retención aumentan en el orden $t_{O_2} < t_{CO} < t_{CO_2}$, siendo este último, y por tanto la duración del análisis, de 5 minutos. Se usó como método general la medida del CO₂ producido. No obstante, a fin de realizar periódicamente balances de materia, se instaló en la posición de referencia del cromatógrafo una columna de 3 mm de diámetro y 3 m de longitud, con carbón activo Merck, de 0,5 - 0,75 mm de tamaño de partícula, que permite separar el O₂ del CO; el tratamiento de activación y las condiciones de funcionamiento para ella fueron idénticos a los mencionados anteriormente.

III.1.3. Procedimiento experimental

Previamente a la realización de un experimento, se somete el catalizador a un tratamiento de activación en corriente de helio, con 1 % de O₂, a un flujo de 300 cm³ . min⁻¹ durante 1 h. a 673 K; con ello se logra una superficie estable y resultados reproducibles. Se fija la temperatura deseada en el precalentador y reactor y se pasa a través del lecho catalítico la mezcla de gases a un flujo total de 300 cm³ . min⁻¹; una vez conseguidas condiciones estacionarias

se inician los análisis a la salida del reactor.

El estudio comparativo de actividades catalíticas (influencia del método de preparación (V.1) y del elemento metálico de transición (V.2)) y los experimentos de actividad para una relación estequiométrica CO/O_2 y velocidad espacial variables (V.3.1), se realizaron entre 370 y 700 K y entre 370 y 550 K, respectivamente, a intervalos de ~ 25 K, elevando la temperatura a una velocidad de 2 K min^{-1} y permitiendo para cada punto un tiempo de estabilización de 30 minutos. Sin embargo, los experimentos cinéticos (IX.1) se llevaron a cabo a temperaturas bajas ($T < 430 \text{ K}$) para obtener conversiones inferiores al 10 %.

Para evitar el calentamiento de la muestra debido a la exotermicidad de la reacción, se utilizaron mezclas reactantes muy diluidas en helio: 0,66 % CO, 0,66 % O_2 en (V.1 y V.2); 0,66 % CO y O_2 en la proporción correspondiente a la relación CO/O_2 seleccionada en (V.3.1); 0,66 % CO, 0,33 % O_2 , 0,66 % CO_2 , de concentraciones máximas, en (IX.1).

Excepto en los experimentos a velocidad espacial variable (V.3.1), se utilizó un valor de GHVS de 47.000 h^{-1} . Los resultados de actividad en (V.3.1) se encuentran indicados en términos de tanto por ciento de conversión. Las velocidades de reacción en (V.1, V.2 y IX.1) se expresan en moles de CO transformados por unidad de tiempo y de superficie catalítica. Los volúmenes y flujos de gases están referidos a condiciones "standard" de presión y temperatura.

Se realizaron experimentos en blanco haciendo pasar la mezcla reactante a través del reactor sin catalizador. Entre 298 y 773 K no se detectó ninguna formación de CO_2 . Se seleccionaron las condiciones de trabajo adecuadas para la eliminación de efectos de difusión interna y externa.

III. 2. MEDIDAS DE ADSORCION

III. 2. 1. Adsorbente y gases

III. 2. 1. 1. Adsorbente

En los experimentos de adsorción se utilizó la muestra denominada $\text{La CoO}_3(\text{cn})$, obtenida por descomposición del complejo $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6]$, según se describe en (IV. 2). A partir del polvo resultante se prepararon pastillas cilíndricas, por prensado a presión moderada (20 Kg. cm^{-2}), a fin de evitar problemas de difusión; se trocearon en un mortero de ágata y se tamizó y recogió para su uso la fracción comprendida entre 0,8 y 1-2 mm de diámetro; con estos tamaños de partícula se eliminan posibles efectos de arrastre de finos al conectar el sistema de vacío.

III. 2. 1. 2. Gases

Los gases utilizados en los experimentos de adsorción responden a la descripción dada en la Tabla 3. Se sometieron a una purificación preliminar similar a la dada en (III. 1. 1. 2). El He y el N_2 , utilizados en el calibrado de volúmenes y en la determinación de superficies específicas BET, respectivamente, se pasaron, además, a través de una trampa sumergida en nitrógeno líquido para la eliminación de impurezas condensables. O_2 , CO y CO_2 se pasaron por un condensador a la temperatura del nitrógeno líquido y se recogió por destilación, para su almacenamiento, únicamente la fracción media.

III. 2. 2. Aparato volumétrico de adsorción

Para la realización de las medidas de adsorción, se puso a punto un aparato volumétrico, construido en vidrio pyrex (Fig. 5), con un transductor como elemento sensible a los cambios de presión. Para la producción de alto vacío se empleó una bomba rotatoria Edwards ED 50, que actúa en serie con una bomba de difusión de aceite de silicona, A, y una trampa de condensación sumergida en nitrógeno líquido, B. La medida de presiones superiores a 1 mm Hg se efectuó con los manómetros M_1 , de mercurio, y M_2 , de ftalato de dibutilo; un manómetro McLeod, M_3 , cubre el intervalo de presiones $1 - 10^{-6}$ mm Hg.

Los gases se introdujeron a través de un sistema similar al descrito en (III. 1. 2. 1) en el que se intercalan un borboteador de mercurio, C, como protección a sobrepresiones, y una trampa adicional, D, sumergida en nitrógeno líquido, que se utiliza como segundo purificador y también para la destilación de gases condensables. Para su almacenamiento se utilizaron los balones, E, de cuatro litros de capacidad, provistos de los correspondientes juegos de llaves de fraccionamiento, F.

El adsorbente se coloca en un pequeño bulbo cilíndrico, V_A , de dimensiones 20×7 mm, unido mediante un tubo capilar de 2 mm de diámetro y una llave, a, a un volumen V_T al que está conectado el transductor de presión.

La unidad está separada por las llaves, b, de la línea general de vacío y, c, de un volumen, V_C , de $4,36 \text{ cm}^3$, calibrado por pesada con mercurio, previamente a su colocación en el aparato. V_T y el volumen aparente de la célula de adsorción, V_A , a las diferentes temperaturas de trabajo, se determi-

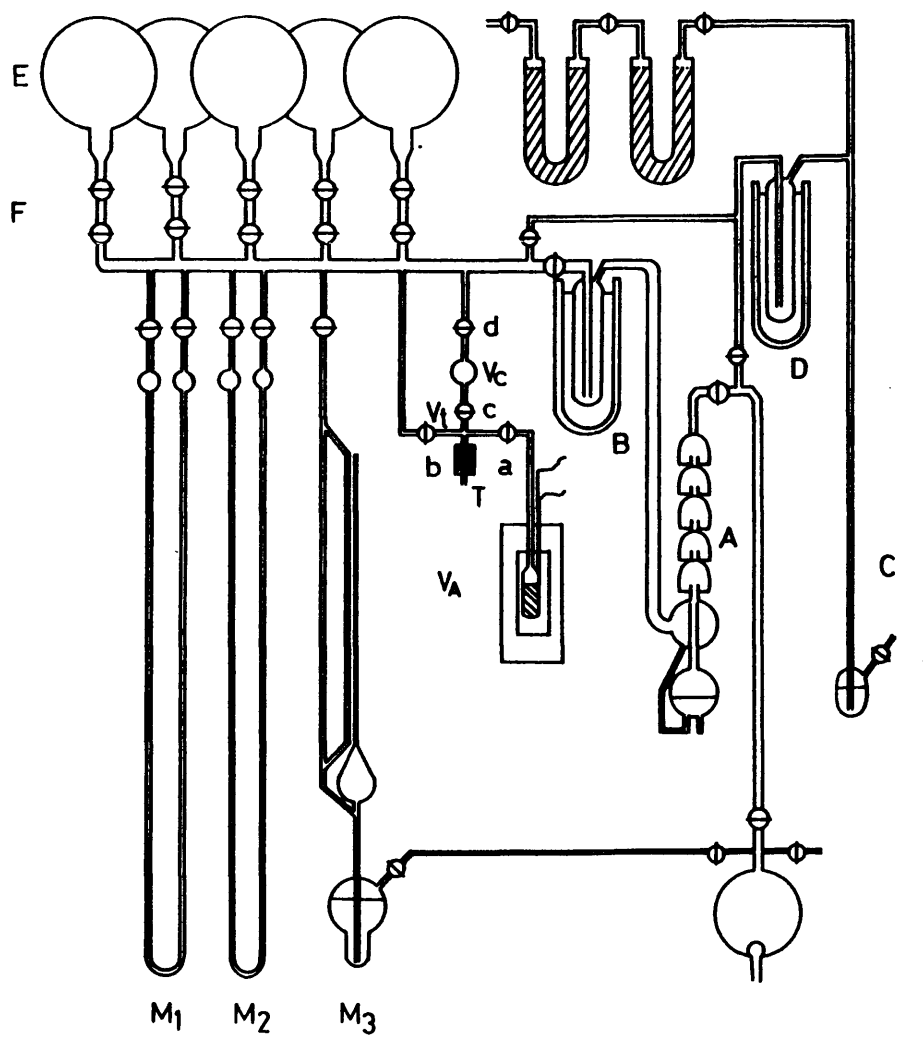


Fig. 5

nan por expansión de helio a partir de V_C .

El transductor de presión, de tipo absoluto, Schaewitz P-502-0004, permite la realización de medidas entre 0 y 300 mm Hg. Su funcionamiento se basa en la actuación de un juego de hojas de tensión colocadas en forma de puente de Wheatstone, en el que los cuatro brazos son activos. El instrumento está provisto de un sistema de compensación térmica que cubre el intervalo 273-373 K, siendo el desplazamiento del cero por K el 0,008 % de la señal máxima y el desplazamiento por K correspondiente a la señal máxima el 0,004 % de ésta.

El transductor opera con una alimentación de 10 V en corriente continua, proporcionada por una fuente de tensión estabilizada Farnell, tipo MU. Se intercalaron un diodo Zener, de 11 V y 200 mW, que interrumpe el paso de corriente en el circuito (Fig. 6) en caso de producirse una brusca subida de tensión, y una resistencia variable, de $2\text{ M}\Omega$, que permite efectuar ajustes de cero. La señal, de 0 a 30 mV, se envía a un aparato registrador Leeds & Northrup, Speedomax, con rangos de medida entre 1 y 50 mV.

Si bien el aparato fue calibrado por la casa suministradora, se hicieron comprobaciones periódicas frente a manómetros absolutos (M_1 , M_2 , Fig. 5). La representación presión vs voltaje, obtenida, fue lineal con un alto coeficiente de correlación, favorecido por el bajo efecto de no linealidad e histéresis del transductor (0,27 % del total de escala).

En los experimentos a 77, 113, 143, 195, 228 y 273 K se utilizaron baños externos de N_2 líquido, isopentano- N_2 líquido, n-pentano- N_2 líquido, nieve carbónica-acetona, clorobenceno- N_2 líquido y agua-hielo, respectivamente. Para aquéllos a 298 K se usó un termostato Tectrón que permite tra-

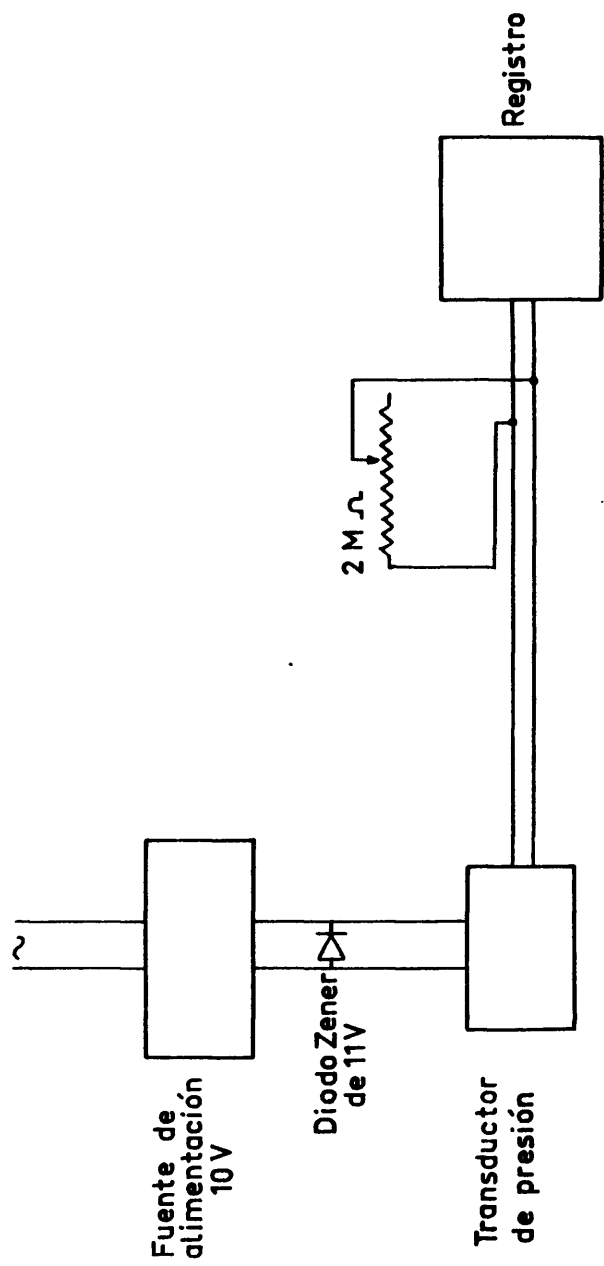


Fig.6

bajar con una tolerancia de $\pm 0,1$ K. Las temperaturas de 323 K y superiores se mantuvieron dentro de $\pm 0,25$ K mediante un sistema de calentamiento similar al descrito en (III.1.2.2).

En los intervalos 77-228 K y 323-773 K se usaron termopares cobre-constantán y chromel-alumel, respectivamente, cuya soldadura de medida se colocó a la misma altura que la muestra por la parte externa de la célula de adsorción.

Se utilizaron llaves de alto vacío, Pobel, con grasa "Soft Grade", de Edwards High Vacuum Ltd., cuya presión de vapor, a temperatura ambiente, es inferior a 10^{-6} mm Hg. Asimismo, se emplearon, en algunos casos, llaves sin grasa Young Ltd.

III.2.3. Procedimiento experimental

Con el fin de lograr una superficie estabilizada, previamente a la realización de una serie de isotermas de adsorción, se trató la muestra en presencia del gas bajo estudio (O_2 , CO , CO_2), a 300 mm Hg durante 24 h. a 823 K. Posteriormente, se desgasificó durante 24 h. a la misma temperatura. Con el sistema $CO_2/LaCoO_3$ se llevaron a cabo algunos experimentos exploratorios que se representan en la Figura 7. Se puede observar el notable aumento que experimenta la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura (de 673 a 798 K) y el tiempo de desgasificación, lo cual pone de manifiesto el carácter fuertemente activado del proceso de limpieza superficial. Teniendo en cuenta estos datos, la muestra se desgasificó a 10^{-6} mm Hg y 773 K durante 15 horas entre experimentos sucesivos. Con estos pretratamientos se obtuvieron resultados reproducibles.

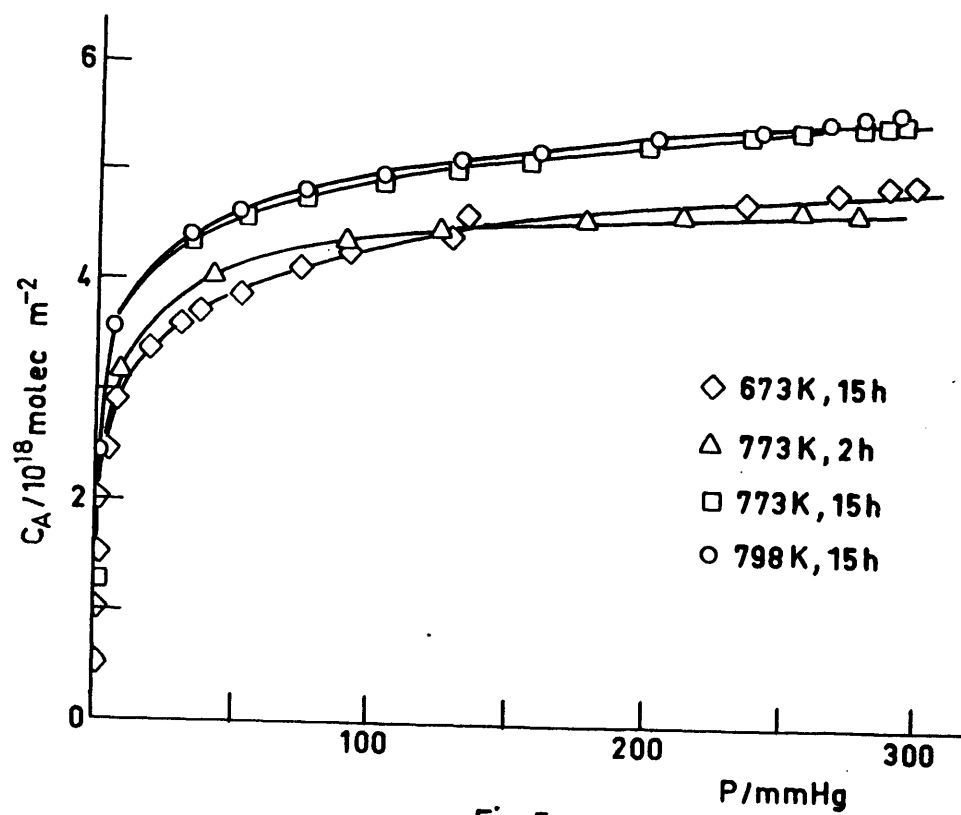


Fig. 7

Para la obtención de datos de coadsorción se sometió el LaCoO_3 a los mismos tratamientos antes mencionados, excepto al proceso de estabilización a 823 K. En los experimentos con un gas preadsorbido, se mantuvo la muestra en contacto con O_2 , CO ó CO_2 a 300 mm Hg y 298 K durante 15 h., tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. A continuación, se evacuó en alto vacío a 298 K durante 1 h. y se determinó la isoterma de adsorción total del gas bajo estudio; después de bombear a 298 K durante 1 h. se determinó una segunda isoterma (adsorción reversible). La diferencia entre ambas corresponde a la parte irreversiblemente adsorbida.

En los experimentos de coadsorción con dos gases preadsorbidos, se mantuvo la muestra a 298 K en contacto con O_2 , CO ó CO_2 a 300 mm Hg durante 15 h. Después de desgasificar durante 1 h. se puso en contacto con el segundo gas a 300 mm Hg durante 15 h.; a continuación se evacuó a 298 K durante 1 h. y se determinó la doble isoterma (adsorción total y reversible) de la manera indicada anteriormente. Como referencia, se determinaron, asimismo, dobles isotermas de adsorción a 298 K, de los tres gases sobre la superficie limpia.

Para los cálculos se utilizó la ecuación de los gases ideales. La lectura de la presión de equilibrio, después de una determinada admisión de gas, se llevó a cabo cuando la adsorción por hora fué inferior al 0,2 % de la cantidad ya adsorbida, siguiendo el criterio de Otto y Shelef (40). Se trabajó siempre a presiones superiores a 1 mm Hg en donde el efecto termomolecular no es operativo. Se comprobó, periódicamente, la constancia de la superficie específica de la muestra por medidas de adsorción física de N_2 a 77 K. Para evitar errores

sistemáticos, en la secuencia de experimentos, no se siguió un orden predeterminado de temperaturas.

III. 3. OTRAS TECNICAS

Para la identificación de las especies adsorbidas se utilizó un espectrofotómetro de absorción en el infrarrojo, Perkin-Elmer 125, de doble rayo, provisto de red de difracción. Las muestras, en forma de disco, de 10 mm de diámetro y espesor aproximado de 10^{-3} cm (~ 38 mg. cm^{-2}), se prepararon por prensado de pequeñas cantidades de material (~ 30 mg) entre láminas de mica, a una presión de 15.000 kg. cm^{-2} . Fué necesario trabajar con espesores muy finos de película a fin de lograr una transmisión aceptable de la radiación infrarroja.

En la célula utilizada, la muestra se sitúa sobre un soporte compuesto por dos anillos de platino, soldados a una cadena de oro en uno de cuyos extremos se inserta un imán alojado en un brazo lateral que permite, mediante un segundo imán exterior, desplazamientos en sentido vertical. De este modo se puede colocar la muestra en el centro del horno para efectuar los tratamientos térmicos necesarios, o entre dos anillos de vidrio en la parte baja de la célula, para la obtención de los espectros a temperatura ambiente. La conexión al sistema de vacío se hace mediante una llave sin grasa y una trampa sumergida en nitrógeno líquido para la eliminación de impurezas condensables.

Se utilizaron ventanas de NaCl y de KBr, soldadas al vidrio Pyrex con resina al epóxido. Sus características se dan en la Tabla 4.

T A B L A 4

| Material óptico | Intervalo de medida cm ⁻¹ | Indice de refracción (0,54 μ) |
|-----------------|---|---------------------------------------|
| Na Cl | $\bar{\nu} > 500$ | 1,54 |
| K Br | $\bar{\nu} > 310$ | 1,53 |

Los espectros de resonancia de spin electrónico, en la banda X, fueron obtenidos con un espectrómetro JEOL JES-PE3X. Después de bombear la muestra a 773 K durante 15 h. se admitió oxígeno en la celda de medida a la temperatura deseada. Se bajó la temperatura a 77 K y se bombeó el oxígeno condensado durante 5 minutos. Los espectros fueron registrados a 77 K.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en aire con un aparato Dupont 990/951 utilizando una velocidad de calentamiento de 5 K/min. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Philips 1010 usando la radiación K_{α} del cobre. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizaron con un aparato Micromeritics 2100D. Los tamaños de partícula se determinaron con un Coulter TA II. Las fotografías por microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron con un microscopio JEOL JSM-50A.

IV. PREPARACION Y CARACTERIZACION DE OXIDOS La Me O₃

IV.1. SELECCION DE LOS OXIDOS ABO₃

El análisis sobre la estructura y las propiedades catalíticas de perovskitas (II) permite establecer algunos criterios de selección de los óxidos ABO₃ más adecuados para su estudio. Los compuestos A¹⁺ B⁵⁺ O₃ y A²⁺ B⁴⁺ O₃, de propiedades aislantes, no presentan actividades aceptables para la oxidación de CO e hidrocarburos. Por el contrario, los óxidos con una distribución de carga 3,3 exhiben actividades catalíticas altas, que se hallan asociadas al ión de transición B³⁺; por ello se eligieron metales trivalentes.

El ión A³⁺ influye muy poco en la actividad y, únicamente, en la medida en que su tamaño afecte a la estructura; ha parecido, por tanto, conveniente mantenerlo constante seleccionando, dentro de la primera serie de transición interna, el de mayor tamaño, La³⁺, que produce la mínima distorsión de red (radio iónico de 1,32 Å en coordinación dodecahédrica) y es muy utilizado en catalizadores anticontaminación.

Para ocupar la posición B se tomaron los metales de la primera serie de transición, de más amplia aplicación como catalizadores de oxidación, en óxidos ABO₃, que los miembros de la segunda y tercera series. Puede observarse (Tabla 5) que los factores de tolerancia (que tienen valores superiores a 0,9, dando lugar a distorsiones ortorrómbicas o rombohédricas) y la estabili-

T A B L A 5

Factores que afectan a la estabilidad de los óxidos La Me O_3

| Ion Me^{3+} | $I_1 + I_2 + I_3$ (e V) | t |
|----------------------|----------------------------|-------|
| Sc^{3+} | 44,09 | 0,903 |
| Ti^{3+} | 47,86 | 0,929 |
| V^{3+} | 50,70 | 0,943 |
| Cr^{3+} | 56,20 | 0,955 |
| Mn^{3+} | 56,76 | 0,938 |
| Fe^{3+} | 54,69 | 0,940 |
| Co^{3+} | 58,40 | 0,957 |
| Ni^{3+} | 60,94 | 0,962 |
| Cu^{3+} | 64,84 | - |
| Zn^{3+} | 67,05 | - |

(E = Estabilidad relativa de los óxidos La Me O_3)

dad de la correspondiente perovskita, aumentan con el número atómico y, por tanto, con radios iónicos Me^{3+} decrecientes. Por otra parte, la suma de los tres primeros potenciales de ionización crecen, con la consiguiente disminución de estabilidad de Me^{3+} , en el mismo sentido. Por ejemplo, el ión Cu^{3+} es extremadamente inestable y solo se ha logrado incluirlo en la estructura en condiciones de preparación muy oxidantes. En consecuencia, se estudiaron los óxidos La Me O_3 con iones Me^{3+} en posiciones intermedias en la Tabla 5 (Me = V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni).

IV. 2. METODOS DE PREPARACION DE OXIDOS DOBLES

Los métodos de preparación de óxidos múltiples pueden implicar reacciones sólido-sólido, gas-sólido y líquido-sólido (41). El primero de ellos (reacción al estado sólido) es el más frecuentemente usado en la obtención de perovskitas para el estudio de sus propiedades físicas; no sería adecuado para la preparación de catalizadores ya que se requieren tratamientos a temperaturas muy elevadas, con la consiguiente disminución de superficie específica ($S_{\text{BET}} \approx 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) por sinterización.

Las reacciones gas-sólido no han tenido aplicación en la preparación de óxidos ABO_3 . Por el contrario, los métodos basados en reacciones líquido-sólido han sido ampliamente utilizados. En ellos, se parte de soluciones de sales metálicas en las que la distribución homogénea de los iones proporciona un punto de partida ideal para la obtención de productos igualmente homogéneos. La eliminación del disolvente puede efectuarse por calentamiento y evaporación a sequedad o por pulverización de la solución acuosa y secado posterior, bien por una corriente de aire caliente ("spray-drying") o bien por enfriamiento rápido y secado a vacío ("freeze-drying"). Por estos dos últimos procedimientos se obtienen perovskitas a temperaturas bajas, muy homogéneas y de alta área. Sin embargo, tienen el inconveniente de requerir una instrumentación sofisticada. Los óxidos utilizados en el trabajo descrito en esta Memoria se obtuvieron mediante reacción líquido-sólido. La separación del precursor precipitado se llevó a cabo por evaporación de la fase líquida a temperaturas bajas.

IV. 3. PREPARACION DE LOS OXIDOS La Me O_3

Las muestras se obtuvieron por los métodos químicos que, de acuerdo con Delmon (42), presentan más interés para su estudio: Precipitación y complejación. Johnson, Jr. y Gallagher (43) no encontraron ninguna diferencia en actividad catalítica para la oxidación de hexano y CO en perovskitas obtenidas mediante precipitación de hidróxidos, carbonatos u oxalatos y calcinación posterior. Como ejemplo representativo se seleccionó la coprecipitación de oxalatos (a). Como métodos de complejación se utilizaron la descomposición de precursores amorfos (b) obtenidos a partir de soluciones que contienen los iones metálicos deseados y un ácido orgánico polifuncional (ácido cítrico) y la descomposición de cianuros complejos (c). En este caso, se precipita un solo compuesto, con la relación estequiométrica de metales deseada, que se convierte en óxido a temperaturas comparativamente bajas.

(a) Se disolvieron nitratos de lantano y cobalto (o manganeso) en la mínima cantidad de agua; se añadió lentamente un exceso de una solución concentrada de ácido oxálico. Se evaporó el líquido a 353 K y el precipitado se calcinó. Por este método se obtuvieron La Co O_3 y La Mn O_3 . No se prepararon otros miembros de la serie debido a que los iones Cr^{3+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} forman oxalatos complejos solubles en agua y el ión V^{3+} es inestable en solución. (b) A una solución concentrada de nitratos metálicos se añadió una solución concentrada de ácido cítrico, de modo que la relación R de equivalentes gramo de ácido al total de equivalentes gramo de los metales fue igual a 1. La solución se evaporó en un rotavapor a 343 K y 10 mm Hg hasta que el precipitado adquirió la consistencia de un jarabe viscoso. El producto se mantuvo en una estufa de vacío a

una temperatura aproximada de 373 K durante 5 h. para la eliminación del agua residual. Por difracción de rayos X se comprobó que los precursores vítreos o en forma de espuma formados son totalmente amorfos. Mediante tratamientos térmicos adecuados se obtuvieron los óxidos La Me O_3 ($\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). (c) A partir de soluciones de $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ o $\text{K}_3 [\text{Co}(\text{CN})_6]$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se precipitaron, a 373 K, $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{La} [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Los precipitados se separaron inmediatamente de la solución, se lavaron, se secaron en una estufa a 383 K y se calcinaron. En una serie paralela de experimentos, los cianuros complejos se dejaron en contacto con la solución durante 1 h. a 373 K, como indica Gallagher (44); de este modo se obtuvieron precipitados mucho más cristalinos que producen perovskitas de una superficie específica muy baja ($\sim 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Para la realización del trabajo experimental, se obtuvieron muestras de La Fe O_3 y La Co O_3 a partir de precursores separados rápidamente de la solución.

En todos los casos, los precursores se calentaron en corriente de aire seco a la temperatura adecuada (indicada en la Tabla 10), previamente determinada mediante análisis termogravimétrico y difracción de rayos X, para la obtención de una única fase perovskita. Por conveniencia, las muestras preparadas mediante descomposición de oxalatos, descomposición de precursores amorfos o descomposición de cianuros se denominan $\text{La Me O}_3(\text{ox})$, $\text{La Me O}_3(\text{cit})$ y $\text{La Me O}_3(\text{cn})$, respectivamente.

IV. 4. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION DE LOS PRECURSORES

Los análisis termogravimétricos (ATG), Figuras 8, 10, 11 y 12, se realizaron entre 298 y 1273 K. Los tramos de curva entre 973-1073 y 1273 K no se representan puesto que, a estas temperaturas, no se detectaron cambios de peso en ninguno de los sistemas estudiados. La transformación de óxidos simples a perovskita ocurre sin que se registre cambio de peso alguno ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Me}_2\text{O}_3$) o con pequeños incrementos de peso ($\Delta m < 0,05$ mg para 5 mg de precursor inicial que dé lugar a $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Me}_3\text{O}_4$). Por consiguiente se consideró, a efectos de cálculo, la presencia de una única fase perovskita en las zonas de temperatura en que se observó constancia de peso y solo se detectaron, por difracción de rayos X, picos correspondientes a óxidos simples o perovskita. La formación de compuestos intermedios corresponde a los mínimos en los análisis termogravimétricos derivados (ATGD).

En la Figura 8 se representan las curvas ATG (1a, 2a) y ATGD (1b, 2b) de la descomposición de oxalatos coprecipitados de lantano y cobalto (1) y lantano y manganeso (2). Los difractogramas de rayos X revelan la presencia de óxidos simples con reacción parcial a perovskita, en ambos casos, a temperaturas superiores a 773 K. Como ilustración, se da en la Figura 9 una serie de espectros de una muestra obtenida a partir de oxalatos de lantano y cobalto. Con temperatura creciente se observa una formación progresiva de perovskita a través de La_2O_3 y Co_3O_4 . La reacción se completa a 1173 K (La MnO_3) y 1273 K (La CoO_3).

La curva ATG de oxalatos de lantano y cobalto (Fig. 8, 1a) muestra una fuerte pérdida inicial de peso (298-493 K) que corresponde a un grado de hidra-

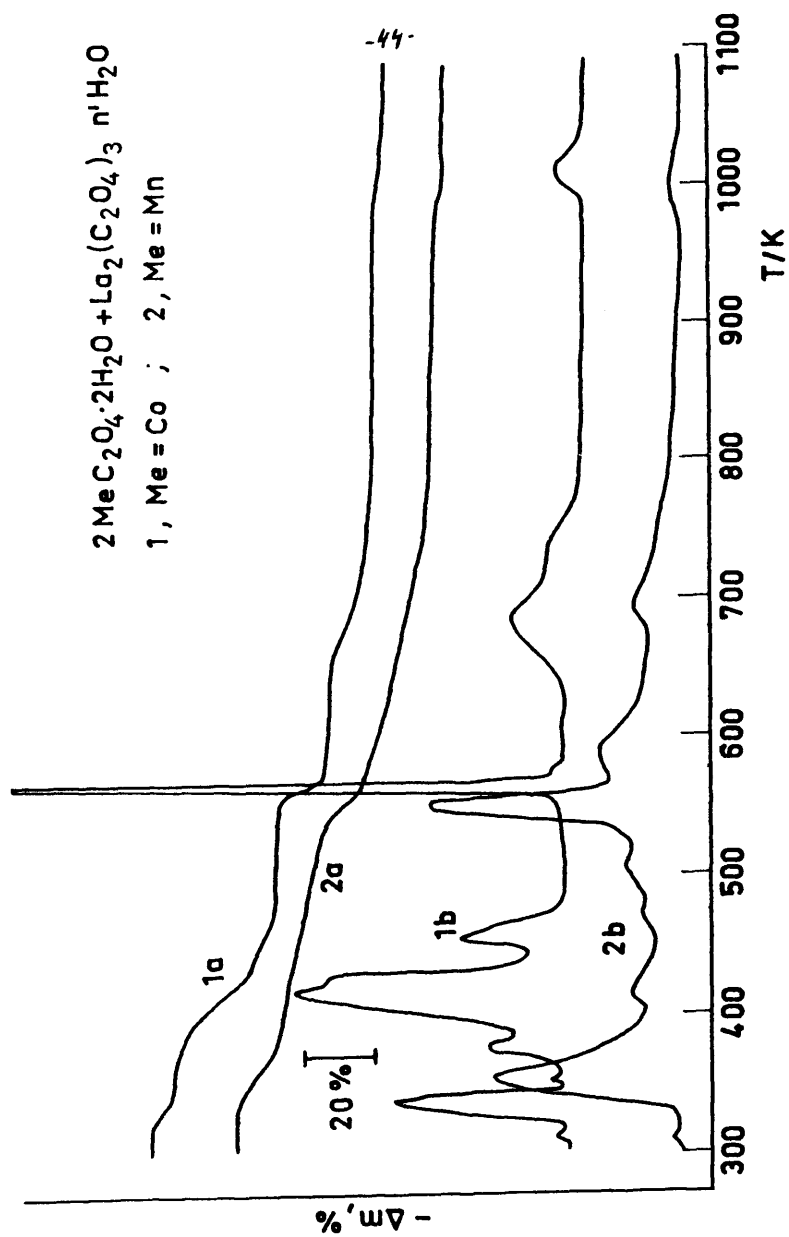


Fig. 8

-45-

LaCoO_3 , 33,0; 33,4; 47,7; 59,2

La_2O_3 , 29,8; 39,4; 46,1; 52,2

Co_2O_3 , 31,2; 36,8; 59,6; 65,4

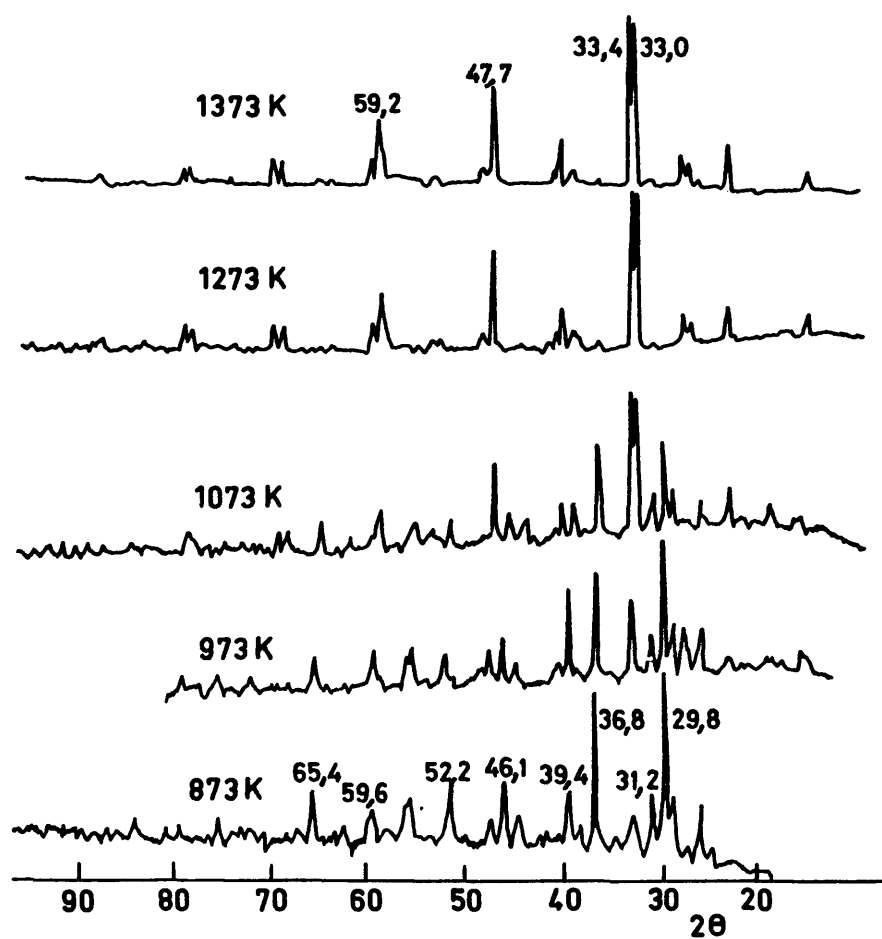


Fig.9

tación, del oxalato de lantano, superior a 9 moléculas de agua. Menyuk et al. (45) observaron que la hidratación de este compuesto depende fuertemente de las condiciones de preparación, de forma que pequeñas variaciones en temperatura, pH, etc. pueden dar lugar a compuestos $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con n variable. Para las relaciones W_{493}/W_p y W_{578}/W_p (W_{493} , W_{578} son los pesos registrados a 493 y 578 K y W_p el peso constante de óxidos simples o perovskita a 773-973 K, Fig. 8, 1a) se encontraron valores (1,73 y 1,35 respectivamente) próximos a las relaciones estequiométricas (1,70 y 1,41) calculadas para la transformación de oxalatos anhidros a perovskita y de carbonatos a perovskita. Esto sugiere que la formación de los óxidos mixtos sigue la secuencia oxalatos anhidros-carbonatos-óxidos simples-perovskita. Los mínimos en las curvas ATGD (Fig. 8, 1b) a 623 y 728 K probablemente son debidos a la descomposición no simultánea de carbonatos en óxidos.

Las curvas ATG y ATGD para la descomposición de oxalatos de lantano y manganeso (Fig. 8, 2a, 2b) son similares a las anteriormente descritas, aunque la cantidad de agua eliminada es menor. El acuerdo razonable existente entre las pérdidas de peso experimentales y calculadas para los diferentes compuestos intermedios (Tabla 6) sugiere que hasta 518 K tiene lugar la deshidratación de oxalatos. A temperaturas superiores, la muestra sufre transformaciones similares a las indicadas para los oxalatos de lantano y cobalto.

Nag y Roy (46) proponen la secuencia oxalato-óxidos-perovskita para la descomposición del oxalato de lantano y cobalto y observaron formación completa de LaCoO_3 a temperaturas (1123 K) inferiores a las encontradas en este laboratorio. Sin embargo Glassner et al. (47) y Gallagher et al. (48) detectaron

T A B L A 6

Descomposición de $2\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

| T/K | Pérdida de peso, % | | Compuesto |
|------|--------------------|-----------|---|
| | Experimental | Calculada | |
| 363 | 6,2 | 6,6 | - 4 H ₂ O |
| 403 | 14,0 | 14,8 | - 9 H ₂ O |
| 453 | 18,0 | 18,0 | - 11 H ₂ O |
| 483 | 20,0 | 19,7 | - 12 H ₂ O |
| 518 | 23,6 | 24,6 | 2 MnC ₂ O ₄ + La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ |
| 593 | 35,4 | 37,4 | 2 MnCO ₃ + La ₂ (CO ₃) ₃ |
| 668 | 47,6 | --- | --- |
| 963 | 56,4 | 55,9 | Me ₂ O ₃ + LaMnO ₃ |
| 1008 | 58,2 | --- | Pérdida de oxígeno |

carbonatos, como compuestos intermedios, en la descomposición de $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{La}_{1-x}\text{M MnO}_3$ (M = Pb, Sr), respectivamente.

Delmon et al. (49) estudiaron la descomposición de precursores amor-
fos, para la preparación de un amplio espectro de óxidos y observaron tres eta-
pas: Etapa de secado en la cual se elimina todo el agua y una gran parte de los
iones nitrato; primera etapa de descomposición, en la que se elimina la casi to-
talidad de los iones nitrato residuales que son sustituidos por iones carboxilato
para el enlace con iones metálicos, produciendo el precursor semidescompues-
to que es un citrato mixto anhidro, con grupos ácido libres; y la etapa de piróli-
sis en la cual tiene lugar la combustión de las cadenas de citrato. Estos auto-
res clasifican sus termogramas en dos categorías: 1) Aquéllos en los que, des-

pués de la etapa de secado, ocurre una descomposición continúa, característica de precursores amorfos en donde, al menos uno de los metales presentes, es un buen catalizador de oxidación. II) Aquéllos en los que se observa una etapa intermedia que corresponde al precursor semidescompuesto.

En las Figuras 10 y 11 se representan las curvas ATG (a) y ATGD (b) de la descomposición de los precursores amorfos de citratos. En todos los casos y más claramente en los precursores de La-V, La-Cr y La-Mn (1, 2, 3, Fig. 10, respectivamente) se distinguen tres etapas de descomposición. Aunque ocurren a temperaturas más altas que las observadas por Delmon et al. (49), probablemente corresponden a la etapa de secado, primera etapa de descomposición y etapa de pirólisis. En la Tabla 7 se dan las temperaturas y pérdidas de peso correspondientes a cada una de ellas. La primera etapa ocurre hasta temperaturas de 463 K; la segunda etapa de descomposición tiene lugar entre 493 K y 643 K. En los precursores estudiados en este trabajo (y especialmente en los de La-V, La-Cr y La-Mn, Figura 10), se observó una zona de transición definida entre las dos primeras etapas de descomposición. La tercera etapa tiene lugar a partir de 673 K, en un amplio intervalo de temperaturas, debido probablemente a la porosidad variable de los precursores o a la naturaleza del catión metálico de transición. Asimismo, las diferencias notables existentes entre las pérdidas de peso de las respectivas etapas de descomposición correspondientes a los diferentes precursores deben estar relacionadas a la naturaleza del ión metálico de transición. Por otra parte las curvas ATGD muestran que cada etapa de descomposición, en contra de lo observado por Delmon et al., se compone de estadíos menos pronunciados (se encontraron varios mínimos) que indican la complejidad del proceso total.

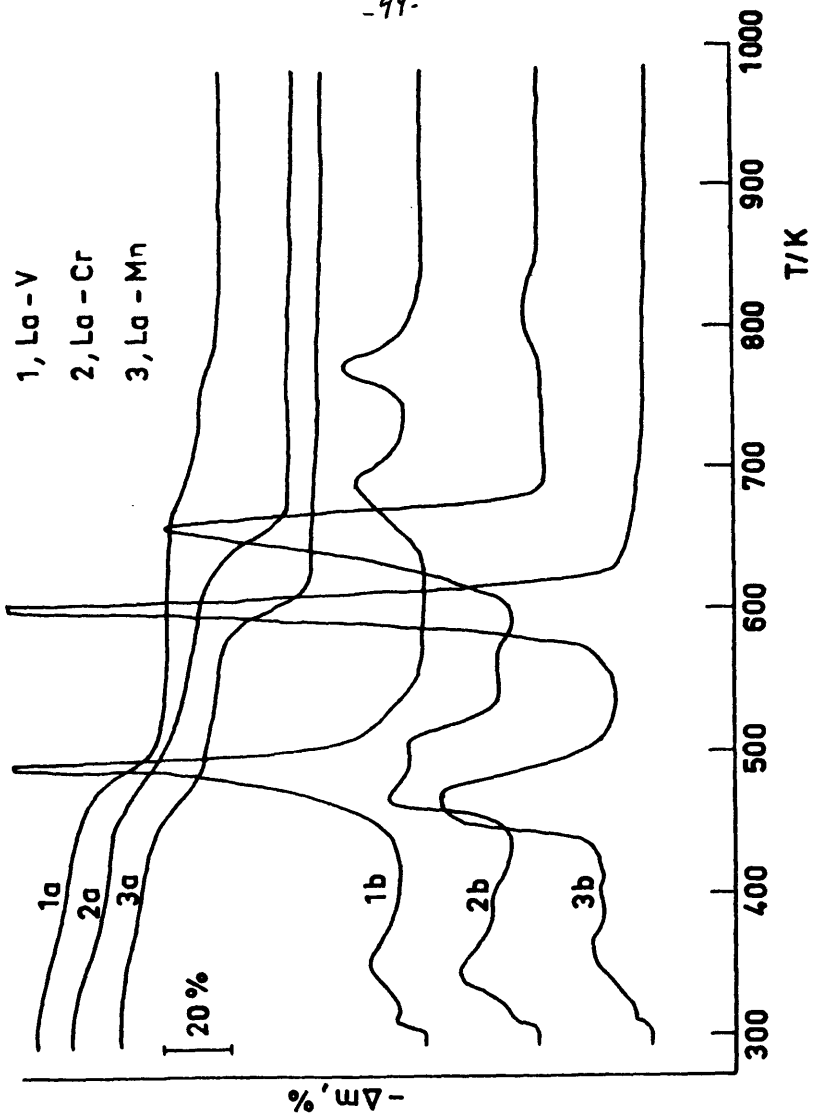


Fig.10

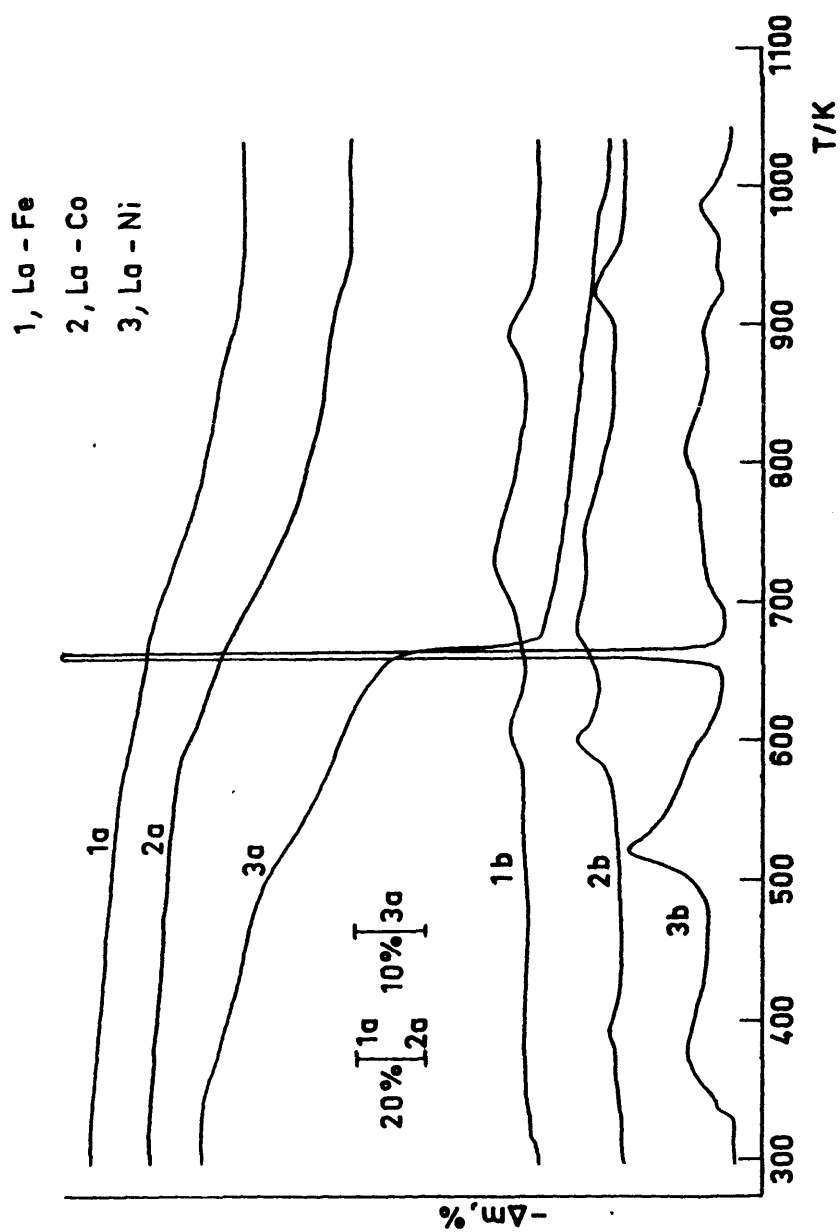


Fig. 11

T A B L A 7

Temperaturas y pérdidas de peso correspondientes a las etapas de descomposición
de los precursores amorfos de citratos

| Precursor | 1ª etapa de descomposición | | 2ª etapa de descomposición | | 3ª etapa de descomposición | |
|-----------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| | T/K | - Δm /% | T/K | - Δm /% | T/K | - Δm /% |
| La, V | 413 | 8,9 | 518 | 37,0 | 743-848 | 52,7 |
| La, Cr | 438 | 11,0 | 493-593 | 34,6 | 698-863 | 63,0 |
| La, Mn | 413 | 6,3 | 543 | 26,8 | 808 | 57,5 |
| La, Fe | 453 | 4,0 | 643 | 14,2 | 853-973 | 42,6 |
| La, Co | 448 | 4,4 | 638 | 17,0 | 718-993 | 57,0 |
| La, Ni | 463 | 6,9 | 553-638 | 22,6 | 683-1018 | 57,5 |

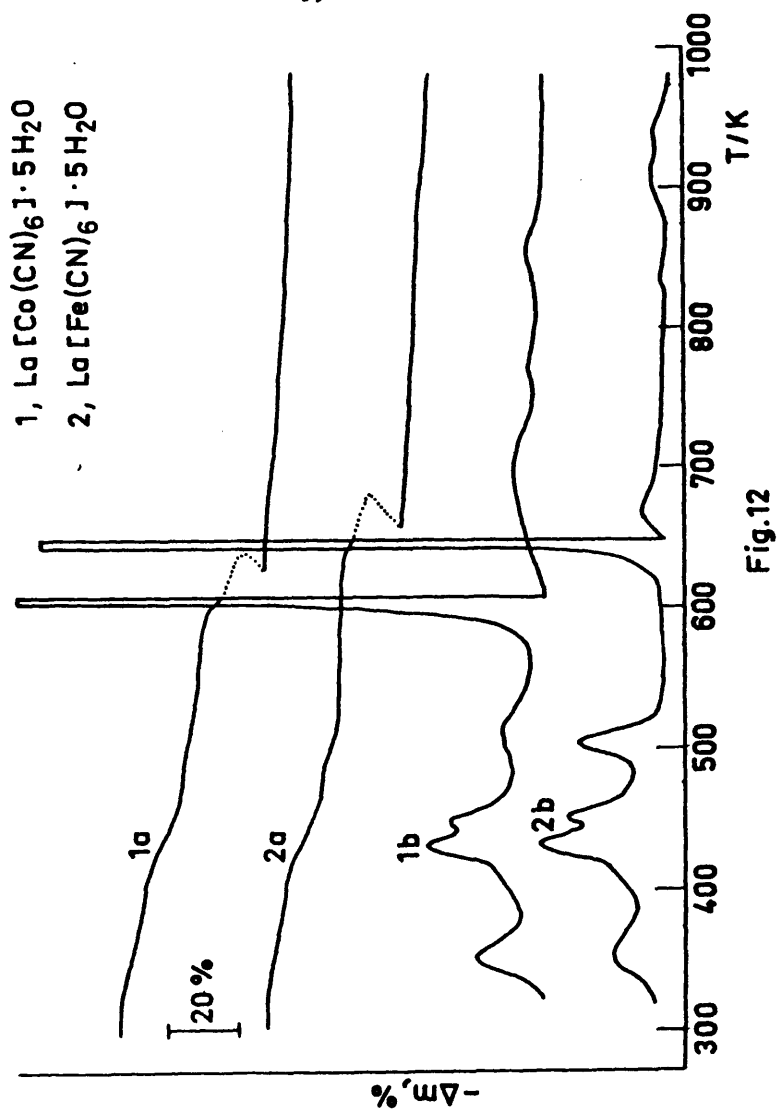
En la Figura 12 se representan las curvas ATG(a) y ATGD(b) de la descomposición de $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{La} [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. La concordancia satisfactoria entre las pérdidas de peso experimentales y calculadas para los compuestos intermedios indicados en las Tablas 8 y 9, muestra que los complejos iniciales sufren una deshidratación progresiva hasta 548-563 K. Alrededor de 573 K se observaron pérdidas de peso importantes y procesos muy exotérmicos (indicados en las curvas ATG, Figura 12, por líneas discontinuas) que, probablemente, son debidos a la oxidación parcial de los complejos anhidros. Se detectó, por difracción de rayos X, la presencia de una sola fase perovskita, en ambos casos, a 923 K.

T A B L A 8

Descomposición de $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

| T/K | Pérdida de peso, % | | Compuesto |
|-----|--------------------|-----------|---|
| | Experimental | Calculada | |
| 383 | 4,4 | 4,1 | $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 443 | 10,8 | 12,2 | $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| 483 | 16,6 | 16,3 | $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 563 | 20,6 | 20,3 | $\text{La} [\text{Co}(\text{CN})_6]$ |
| 613 | 38,6 | --- | --- |
| 750 | 43,2 | --- | --- |
| 800 | 44,4 | 44,6 | La Co O_3 |
| 883 | 46,4 | --- | Pérdida de oxígeno |

Gallagher (44) y Gallagher y Schrey (50) encontraron para la descomposición de $\text{La} [\text{Me}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Me = Fe, Co) y $\text{Cu} [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ter-



T A B L A 9

Descomposición de $\text{La} [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

| T/K | Pérdida de peso, % | | Compuesto |
|-----|--------------------|-----------|--|
| | Experimental | Calculada | |
| 388 | 4,4 | 4,1 | $\text{La} [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ |
| 443 | 11,2 | 12,3 | $\text{La} [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| 478 | 16,4 | 16,4 | $\text{La} [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 548 | 20,8 | 20,5 | $\text{La} [\text{Fe} (\text{CN})_6]$ |
| 648 | 38,6 | --- | --- |
| 810 | 41,8 | --- | --- |
| 863 | 42,8 | --- | --- |
| 928 | 44,6 | 44,8 | La Fe O_3 |
| 983 | 46,4 | --- | Pérdida de oxígeno |

mogramas más simples que los presentados en esta Memoria. Estos autores detectaron dos pérdidas de peso; la primera de ellas (423-498 K) es debida a la eliminación del agua de hidratación y la segunda (~ 573 K) a la combustión de los cianuros complejos para producir óxidos simples, que a temperaturas más altas dan lugar a la correspondiente perovskita. También encontraron, por análisis térmico diferencial, un pico exotérmico a temperaturas altas que debe estar asociado con la reacción de los óxidos simples. La descomposición de estos compuestos en helio o en vacío es notablemente más compleja.

En la parte final de calentamiento se observaron disminuciones de peso en exceso de las calculadas para la formación de la correspondiente perovskita (Figs. 8 y 12, Tablas 6, 8 y 9) que como indica Gallagher (44) son produ-

cidas por pérdida de oxígeno con formación de compuestos no estequiométricos. En la Tabla 10 se dan las temperaturas y tiempos de calentamiento necesarios para obtener una única fase perovskita por los métodos anteriormente descritos. Las temperaturas son del mismo orden que las dadas por Johnson, Jr. et al. (51) para compuestos similares. La descomposición de oxalatos da lugar a óxidos simples, íntimamente mezclados, que reaccionan a 1173-1273 K. En la descomposición de citratos, la alta porosidad de los precursores amorfos favorece su reacción con oxígeno de modo que la formación de la perovskita ocurre a temperaturas moderadas (873 - 1023 K). Mediante la descomposición de cianuros, la fase perovskita se forma a temperaturas más bajas (923 K).

T A B L A 10

Temperaturas (T) y tiempos (t) mínimos necesarios para la obtención de una única fase perovskita

| Catalizador | T/K; t/h | Catalizador | T/K; t/h |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| LaVO ₃ (cit) | 873;4 | LaCoO ₃ (cn) | 923;4 |
| LaFeO ₃ (cit) | 923;4 | LaMnO ₃ (ox) | 1173;12 |
| LaFeO ₃ (cn) | 923;4 | LaMnO ₃ (cit) | 973;4 |
| LaCoO ₃ (ox) | 1273;12 | LaNiO ₃ (cit) | 1023;4 |
| LaCoO ₃ (cit) | 973;4 | LaCrO ₃ (cit) | 1023;4 |

IV. 5. ADSORCION DE N_2 Y PROPIEDADES TEXTURALES

En las Figuras 13, 14 y 15 se representan las isotermas de adsorción de N_2 sobre óxidos $La Me O_3$ a 77 K. En la desorción de N_2 (puntos llenos) sobre $La Mn O_3(ox)$ se obtuvieron resultados difíciles de interpretar (no incluidos en la gráfica) y que probablemente son debidos a un proceso de condensación-adsorción generado en este sistema particular como consecuencia de la morfología del adsorbente. En las Tablas 11 y 12 se dan los parámetros BET y las propiedades texturales de las muestras. Los volúmenes totales de poro se obtuvieron por picnometría helio-mercurio. Los volúmenes de mesoporos ($15 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$) y microporos ($r < 15 \text{ \AA}$) se determinaron a partir de la adsorción a una presión relativa de 0,98, considerando que el nitrógeno se encuentra adsorbido como líquido. Los volúmenes de mesoporos se obtuvieron por el método de Pierce (52).

Todas las isotermas muestran zonas reversibles (bajas presiones) y de histéresis (altas presiones) cuyas características no tienen una dependencia clara con el catión metálico de transición o el método de preparación. Solo $La VO_3(cit)$, $La Co O_3(ox)$ y $La Mn O_3(cit)$ tienen un sistema mesoporoso bien desarrollado. Las isotermas de adsorción sobre el resto de los adsorbentes presentan el lóbulo de histéresis a presiones relativas próximas a 1 que indica la presencia de poros interparticulares. Los lóbulos A (+E) pueden estar relacionados con poros tubulares, abiertos por ambos extremos, con partes ligeramente ensanchadas y, en algunos casos ($La Ni O_3(cit)$, $La Co O_3(cn)$), con poros de cuello de botella. Los lóbulos de tipo B, observados en los sistemas $N_2 / La Co O_3(ox)$ y $N_2 / La Mn O_3(cit)$, sugieren poros muy anchos con aberturas estrechas o poros formados por placas paralelas.

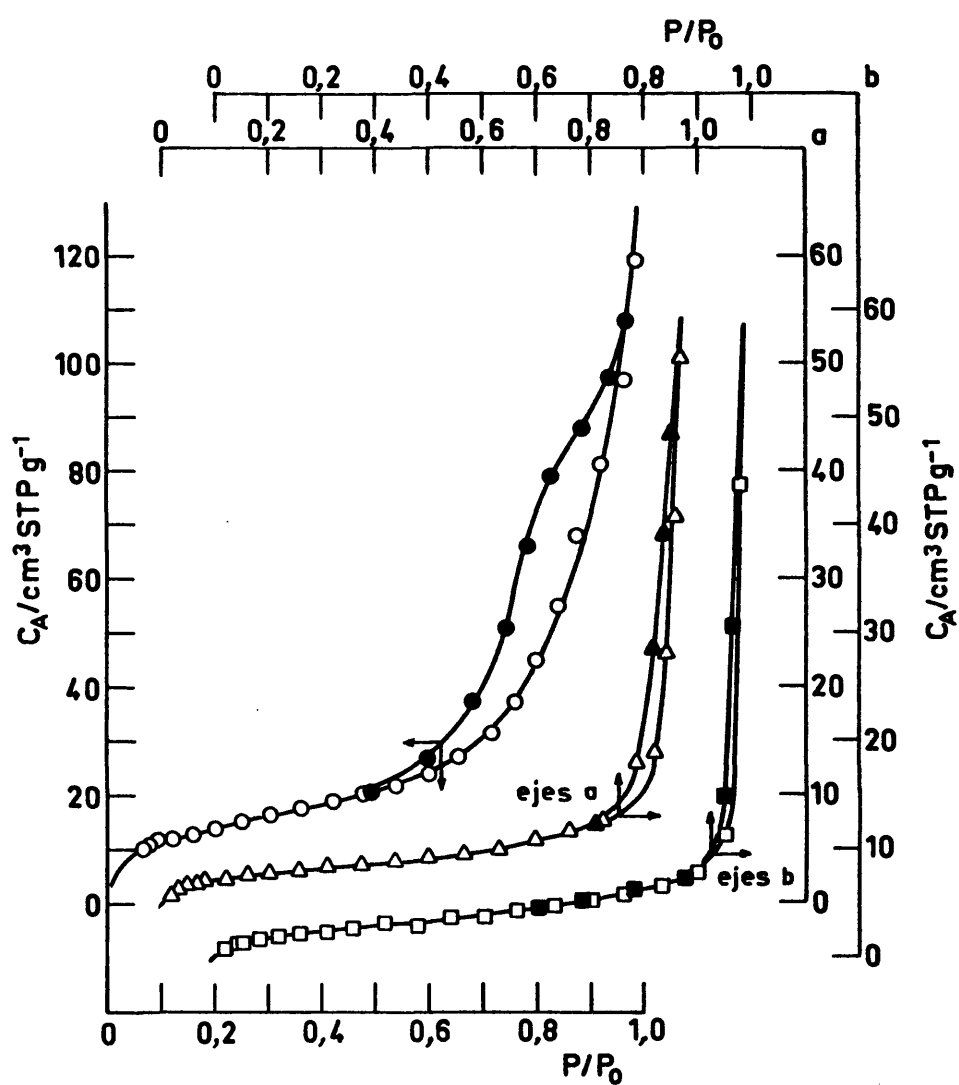


Fig. 13

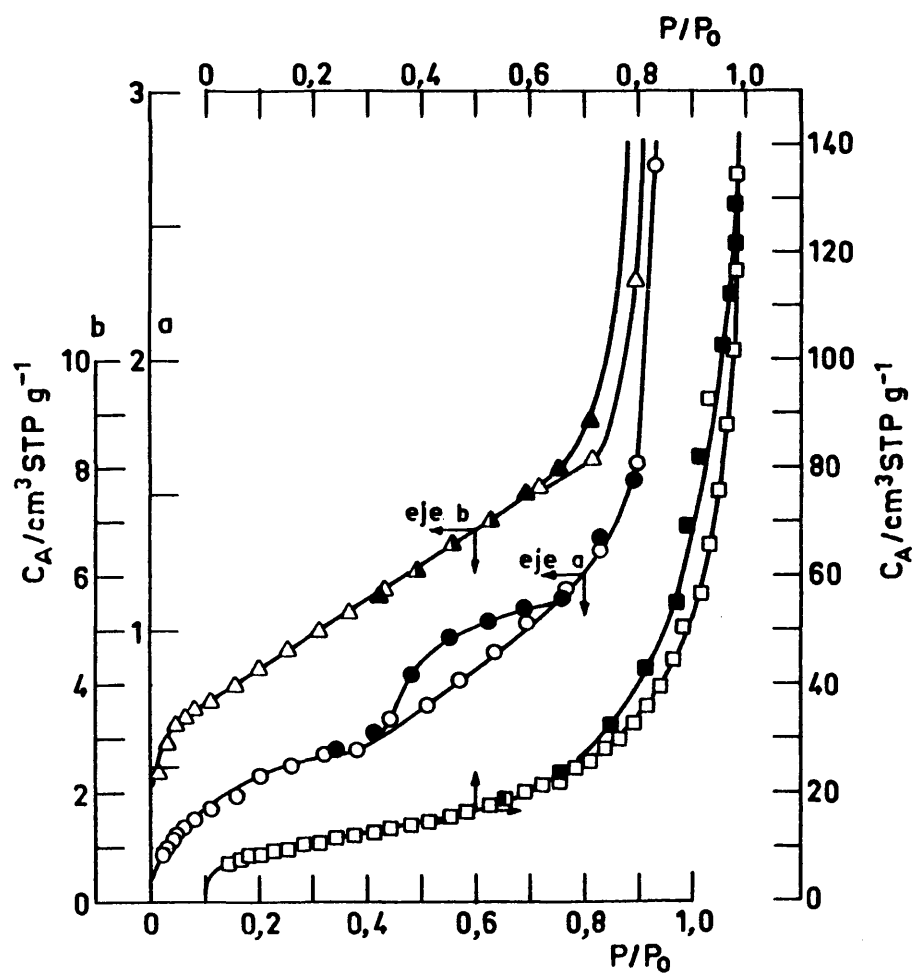


Fig. 14

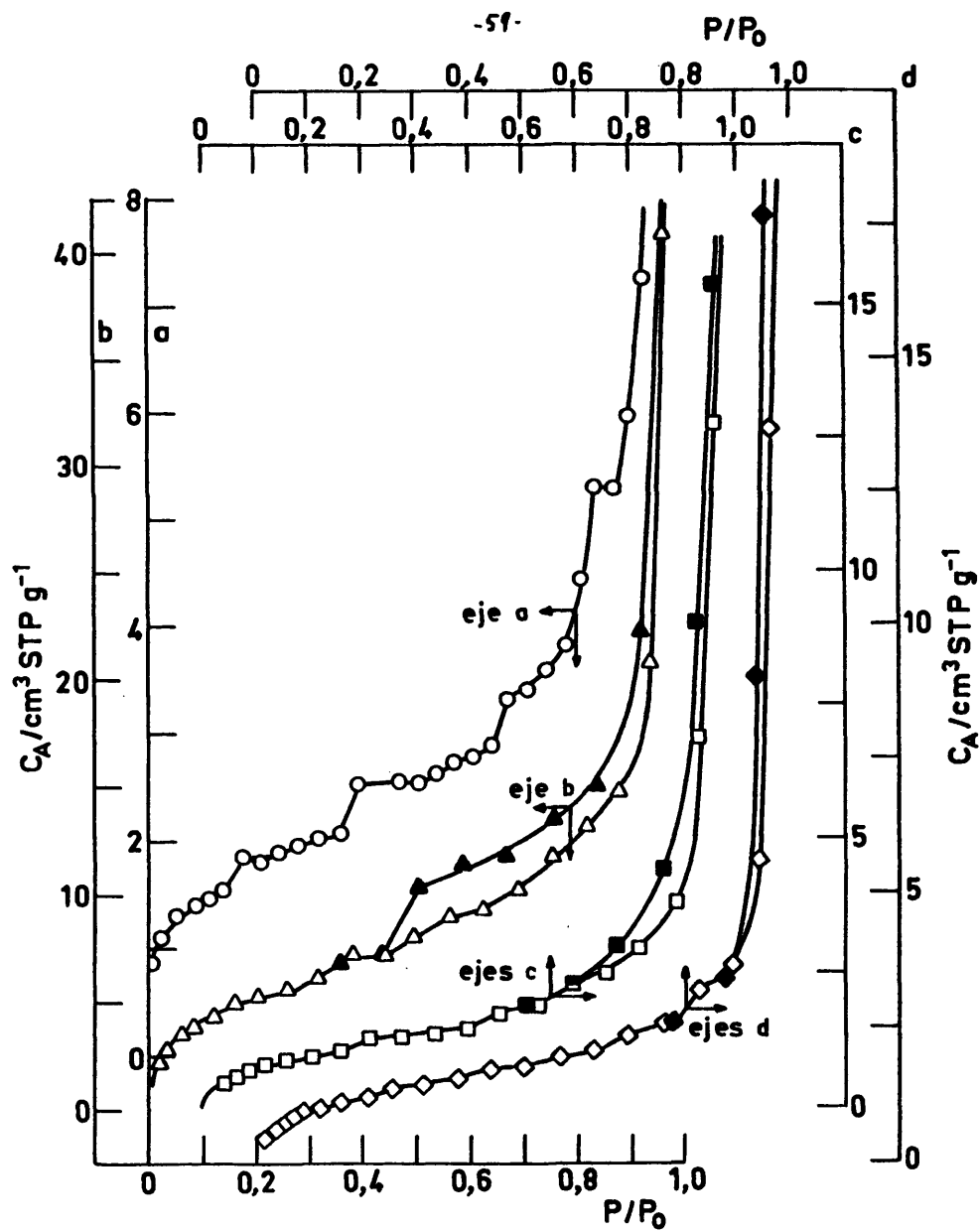


Fig. 15

T A B L A 11

Parámetros BET para la adsorción de N_2
sobre los óxidos $LaMeO_3$ a 77 K

| Catalizador | C | X_m | $S/m^2 g^{-1}$ |
|-----------------|-----|-------|----------------|
| $LaVO_3$ (cit) | 42 | 0,12 | 55,2 |
| $LaFeO_3$ (cit) | 36 | 0,13 | 10,7 |
| $LaFeO_3$ (cn) | 38 | 0,12 | 9,5 |
| $LaCoO_3$ (ox) | 37 | 0,13 | 1,6 |
| $LaCoO_3$ (cit) | 161 | 0,07 | 15,3 |
| $LaCoO_3$ (cn) | 110 | 0,08 | 37,5 |
| $LaMnO_3$ (ox) | 153 | 0,08 | 5,9 |
| $LaMnO_3$ (cit) | 39 | 0,13 | 20,1 |
| $LaNiO_3$ (cit) | 48 | 0,11 | 3,5 |
| $LaCrO_3$ (cit) | 49 | 0,11 | 4,3 |

X_m , presión relativa para recubrimiento unidad

S, superficie específica

En general, las curvas V_a-t (V_a , volumen adsorbido; t, espesor de la capa adsorbida, utilizando los valores experimentales de De Boer para alúmina, aplicables a óxidos (53)) de los sistemas de adsorción estudiados (no representadas) exhiben los tres tramos característicos de materiales porosos. Según estableció Broekhoff (54) en los casos en que los valores de C son notablemente inferiores a 100 (Tabla 11), el primer tramo, a bajas presiones, no obedece a la curva experimental V_a-t , dando lugar a superficies específicas (S_t) superiores a S_{BET} .

Las isotermas de adsorción de N_2 sobre $LaMnO_3(ox)$, $LaMnO_3(cit)$, $LaNiO_3(cit)$ y $LaCrO_3(cit)$ (Fig. 15) tienen un carácter escalonado mientras

T A B L A 12

Propiedades texturales de los óxidos La Me O₃

| Catalizador | Tipo de isoterma | Tipo de histéresis | $V_{\text{macroporos}} / \text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{mesoporos}} / \text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{microporos}} / \text{cm}^3(\text{STP}) \text{g}^{-1}$ | $r_m / \text{\AA}$ | $\frac{\sum n_i(a)}{\sum n_i} / \mu$ |
|--------------------------|------------------|--------------------|---|--|---|--------------------|--------------------------------------|
| LaVO ₃ (cit) | II | A + E | 4,01 | 0,18 | --- | 1520 | 54 |
| LaFeO ₃ (cit) | II | A | 0,50 | 0,07 | --- | 1080 | 30 |
| LaFeO ₃ (cn) | II | A | 0,58 | 0,06 | --- | 1370 | 17 |
| LaCoO ₃ (ox) | II | B | 1,71 | 0,00 | --- | 21000 | 12 |
| LaCoO ₃ (cit) | II | A | 7,94 | 0,13 | --- | 20900 | 13 |
| LaCoO ₃ (cn) | II | A + E | 0,60 | 0,21 | --- | 440 | 11 |
| LaMnO ₃ (ox) | escalonada | -- | 0,54 | 0,10 | --- | 2180 | 12 |
| LaMnO ₃ (cit) | escalonada | B | 1,35 | 0,11 | 0,01 | 1470 | 17 |
| LaNiO ₃ (cit) | escalonada | A | 3,45 | 0,03 | --- | 20000 | 20 |
| LaCrO ₃ (cit) | escalonada | A | 3,88 | 0,03 | --- | 18000 | 21 |

 r_m , radio medio de poro(a), tamaño medio de partícula ($1 \mu = 10^{-6} \text{ m}$)

que el resto de la serie (Figs. 13 y 14) son del tipo II de la clasificación de Brunauer. Debido a que la adsorción escalonada en multicapas ha sido observada frecuentemente sobre superficies consideradas como uniformes (por ejemplo, carbón grafitizado) (55) se supuso que la formación de escalones estaba íntimamente relacionada con la presencia de superficies homogéneas. Sin embargo, los resultados de Nicholson y Silvester (56) indican que el factor más importante entre los que determinan el carácter escalonado de una isoterma es el producido por interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, dado por ϵ/KT , siendo ϵ la profundidad del pozo de potencial del adsorbato. Estos autores concluyen que ni la adsorción escalonada implica superficies homogéneas ni la heterogeneidad del adsorbente necesariamente da lugar a la desaparición de escalones, especialmente cuando las energías de los sitios superficiales están distribuidas al azar. De los estudios de adsorción (VI-VIII) y de los datos dados en la literatura sobre este tipo de óxidos (3) se deduce que la formación de escalones, en los sistemas estudiados en este trabajo, debe ser producida por interacciones laterales de moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre óxidos con superficie heterogénea. La cantidad adsorbida en etapas sucesivas en las isothermas sobre $\text{La MnO}_3(\text{ox})$ y $\text{La CrO}_3(\text{cit})$ (Fig. 15) no es constante; según Nonaka e Ishizaki (57), ello puede estar relacionado con la intervención de centros superficiales con capacidades de monocapa diferentes.

En la Figura 16 se dan fotografías, por microscopía electrónica de barrido, de algunas de las muestras preparadas por los métodos anteriormente descritos. Se pueden observar notables diferencias en morfología superficial. Mediante la descomposición de oxalatos se forman superficies externas más ru-



La MnO₃ (ox); x 1000



La FeO₃ (cit); x 3000



La CoO₃ (cn); x 3000

Fig. 16

gosas mientras que mediante la descomposición de cianuros se obtienen partículas esféricas con una superficie más lisa. La descomposición de citratos produce superficies con características entre las anteriormente mencionadas.

V. ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA OXIDACION DE CO DE LOS OXIDOS

La Me O₃

V. 1. INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION

Las actividades catalíticas específicas de las perovskitas La Me O₃, preparadas por diferentes métodos, se representan en coordenadas de Arrhenius en las Figuras 17 y 18. Para La Co O₃ y La Mn O₃, el orden de actividad (r_a) es La Me O₃ (ox) > La Me O₃ (cit) > La Me O₃ (cn). Sin embargo, La Fe O₃ (cn) es más activo que La Fe O₃ (cit) a temperaturas inferiores a 523 K. Las energías de activación aparentes (Tabla 13), calculadas a partir de la parte lineal (conversiones bajas) de las Figuras 17 y 18 y de datos dados en (V. 2), son similares a las encontradas por Johnson, Jr. et al. (51) y por Yao (10) para perovskitas La Me Mn O₃.

Yao (10) indica que la actividad catalítica del La Co O₃ para la oxidación de CO y C₂H₄ depende notablemente del método de preparación utilizado; atribuye este efecto a pequeñas concentraciones de Co₃O₄ en las muestras más activas, en las que están presentes Co²⁺ y Co³⁺. Johnson, Jr. et al. (51) encuentran diferentes actividades catalíticas para perovskitas soportadas, obtenidas por "freeze-drying", "spray-drying" y precipitación. Voorhoeve et al. (3) observaron que la actividad catalítica para la oxidación de CO de óxidos La Me O₃ (Me = Fe, Co, Mn) depende de la temperatura de tratamiento.

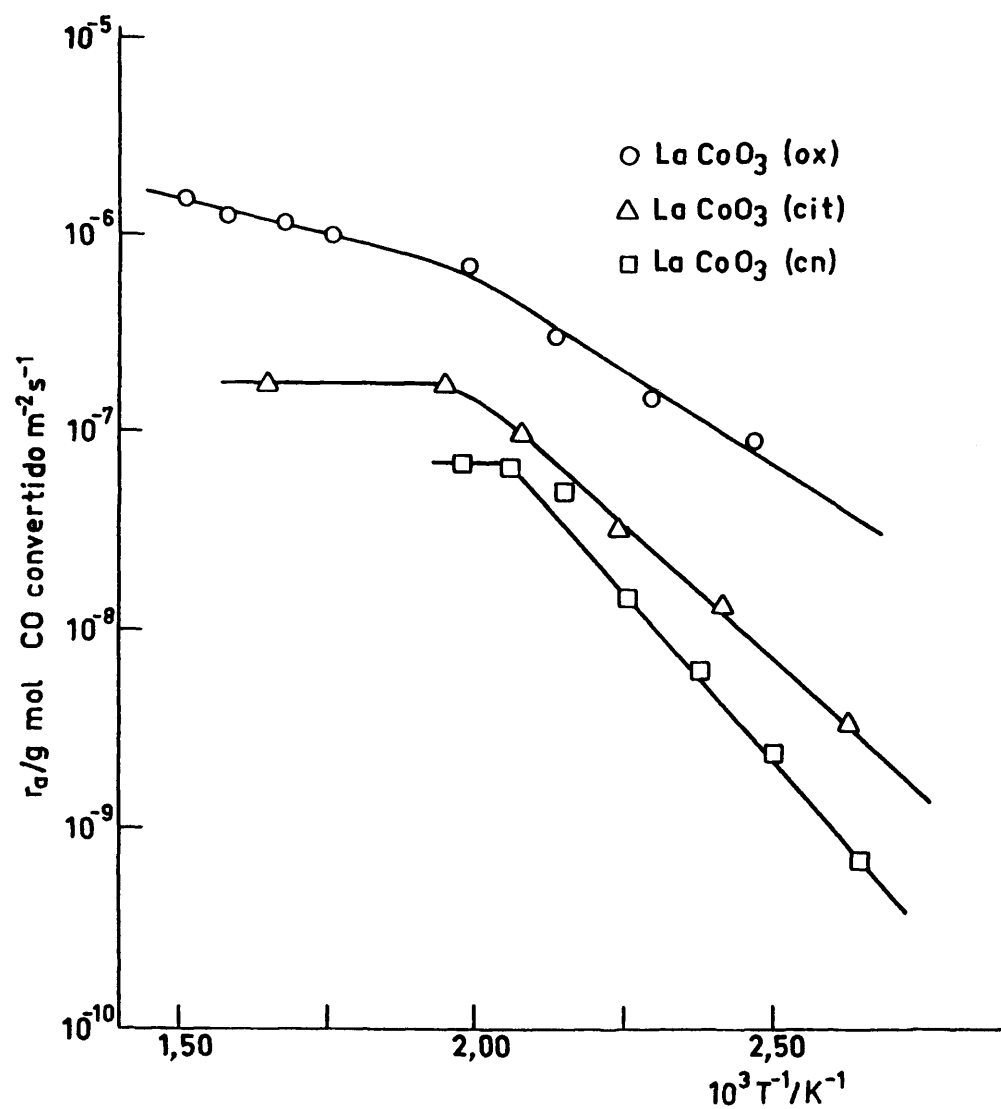
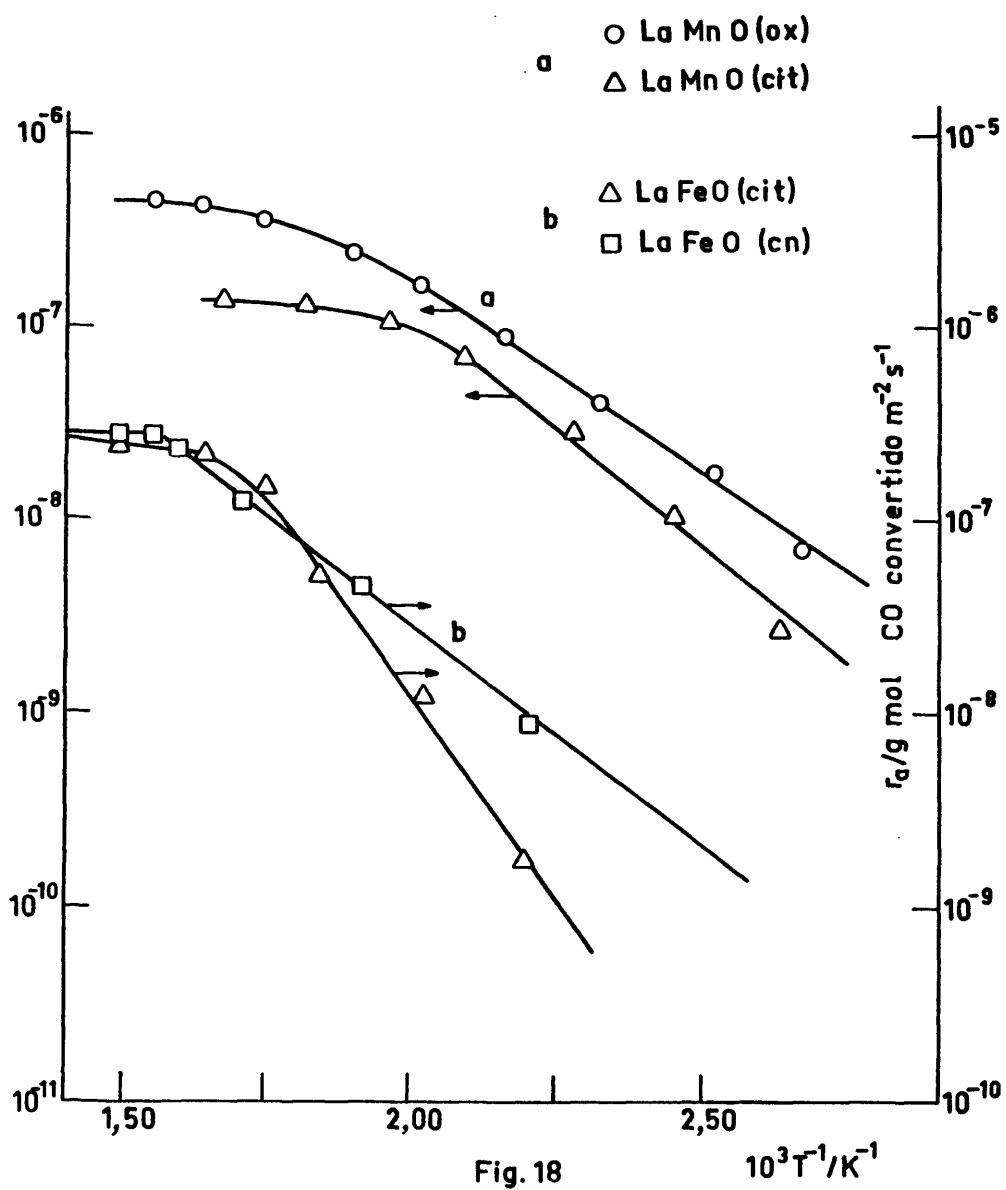


Fig.17



T A B L A 13

Energías de activación aparentes para la oxidación de CO
sobre óxidos La Me O_3 preparados por diferentes métodos

| Catalizador | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ | Catalizador | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| LaCoO_3 (ox) | 35,1 | LaFeO_3 (cit) | 82,4 |
| LaCoO_3 (cit) | 50,6 | LaFeO_3 (cn) | 43,5 |
| LaCoO_3 (cn) | 61,1 | LaVO_3 (cit) | --- |
| LaMnO_3 (ox) | 38,5 | LaCrO_3 (cit) ^a | 41,0 |
| LaMnO_3 (cit) | 51,0 | LaNiO_3 (cit) ^a | 44,8 |

^a Para los cálculos se tomaron datos de (V.2).

Somorjai (58) mostró que la superficie de los sólidos es heterogénea a escala atómica. Esta heterogeneidad es debida a la presencia de terrazas, escalones, bordes, vértices, etc., con átomos con diferentes grados de insaturación y estados de oxidación no usuales que pueden jugar un importante papel en catálisis. Los resultados de microscopía electrónica de barrido (Fig. 16) indican que las muestras utilizadas son igualmente heterogéneas a escala macroscópica. Los estudios de adsorción de O_2 , CO y CO_2 sobre La Co O_3 (cn) (VI, VII y VIII) confirman la heterogeneidad superficial de este tipo de óxidos (disminución del calor de adsorción con el recubrimiento, ajuste de datos al modelo de Freundlich, formación de carbonatos mono y bidentados de diferentes tipos, enlazados a átomos metálicos con diferentes estados de oxidación). Por otra parte, estas perovskitas dan lugar, fácilmente, a la formación de compuestos no estequiométricos $\text{La Me O}_{3 \pm \delta}$ (δ depende de la temperatura de tratamiento) como indican Voorhoeve et al. (3) y también como puede observarse por la pérdida de oxígeno en exceso experimentada por las muestras preparadas por

descomposición de oxalatos y cianuros (Tablas 6, 8 y 9). Asimismo, Gallagher (44) indica que la dependencia observada de las propiedades del La Co O_3 con el método de preparación es debida, probablemente, a inhomogeneidades o variaciones en la estequiometría de cationes y aniones.

Por tanto, las diferencias en actividad catalítica específica (Figuras 17 y 18) deben estar relacionadas con diferentes grados de heterogeneidad en la superficie de estos óxidos. Los resultados sobre propiedades texturales (IV.5) indican que un compuesto preparado por diferentes métodos presenta parámetros BET, estructura porosa, tamaño de partícula y morfología superficial diferentes. Las fotografías de microscopía electrónica de barrido muestran una superficie más rugosa en las muestras obtenidas por descomposición de oxalatos, lo cual debe estar relacionado a su mayor actividad catalítica. La superficie lisa, con menos defectos, de los óxidos obtenidos por descomposición de cianuros complejos da lugar a actividades catalíticas específicas más bajas.

Los resultados de Voorhoeve et al. (3) parecen indicar que la actividad catalítica del La Co O_3 para la oxidación de CO aumenta con el contenido en Co^{2+} de la muestra. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados dados anteriormente, esto es, mayor actividad catalítica (Figs. 17 y 18) para las muestras preparadas por el método que requiere tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas (descomposición de oxalatos) y, por tanto, con mayor contenido en Co^{2+} (3). Del mismo modo, de acuerdo con Voorhoeve et al., la mayor actividad catalítica de La Mn O_3 (ox) y La Fe O_3 (cn) respecto de La Mn O_3 (cit) y La Fe O_3 (cit) debe estar relacionada con un contenido más alto en Mn^{4+} y Fe^{4+} para los dos primeros. Es interesante hacer notar que las muestras de

La CoO_3 y de LaMnO_3 que requieren temperaturas de preparación más elevadas y que tienen, por tanto, superficies específicas más bajas (Tabla 11) son las que muestran actividades catalíticas específicas más altas (Figs. 17 y 18).

V.2. INFLUENCIA DEL ELEMENTO METALICO DE TRANSICION

Dowden y Wells (59) correlacionaron la simetría local de los cationes superficiales en óxidos metálicos con Quimisorción y Catálisis mediante la aplicación de la teoría del campo cristalino de la química de coordinación. Observaron dos máximos en ΔE_c (aumento de la energía de estabilización del campo cristalino debido al cambio de coordinación que experimenta un catión superficial cuando un reactante se adsorbe sobre él) y en la actividad catalítica para algunas reacciones en las que interviene el hidrógeno. Estos resultados parecen indicar que la actividad catalítica de estos óxidos debe estar relacionada con la configuración electrónica de los cationes metálicos de transición y sugiere que las interacciones localizadas, esto es, aquellas en las que no están implicados electrones libres o huecos, desempeñan un papel importante en Catálisis.

Casi todos los trabajos comparativos sobre adsorción y actividad catalítica de óxidos, realizados hasta la fecha, se han llevado a cabo tomando una serie de compuestos con diferentes estructuras y, por tanto, con geometrías superficiales diferentes. Un reciente estudio fué realizado por Iwamoto et al. (60) acerca de la quimisorción de oxígeno sobre óxidos simples de metales de transición y encontraron máximos para la adsorción sobre MnO_2 (d^3), Co_3O_4 (d^{6-7}) y CuO (d^9).

Boreskov (61) ha mostrado que la actividad catalítica específica de un catión metálico de transición depende del entorno que lo rodea. Esta conclusión ha sido apoyada por Le Coustumer et al. (29) que encontraron que un catión metálico presenta la misma actividad catalítica en compuestos con la misma estructura. Por ello ofrece gran interés el estudio del perfil de actividades de la serie de perovskitas La Me O_3 ($\text{Me} = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) en la cual el ión Me^{3+} , catalíticamente activo, posee coordinación octahédrica y en la que todos los óxidos tienen la estructura del CaTiO_3 . El factor de tolerancia varía muy poco puesto que los radios iónicos de los elementos de la primera serie de transición no difieren sustancialmente entre sí. Por otra parte las muestras utilizadas se prepararon por el mismo método de descomposición de precursores amorfos (IV.4) que requiere, para la obtención de los óxidos estudiados, temperaturas de descomposición próximas entre sí. De este modo se excluyen cambios en geometría y estequiometría entre los distintos miembros de la serie que afectarían a la actividad catalítica. Todo ello da lugar a que, en estos compuestos, los correspondientes cationes de transición se encuentren en entornos geométricos casi idénticos.

En la Figura 19 se dan las actividades catalíticas específicas, para la oxidación de CO, obtenidas en el intervalo de temperaturas 350-700 K, para la serie La Me O_3 .

Se ha sugerido que la oxidación catalítica de CO sobre óxidos tipo perovskita, entre 373 y 573 K, tiene lugar sin intervención del oxígeno de la red del sólido (62). Por ello, los calores de formación de los óxidos (relacionados con el oxígeno de red) no han sido utilizados como parámetros de correlación con actividades catalíticas.

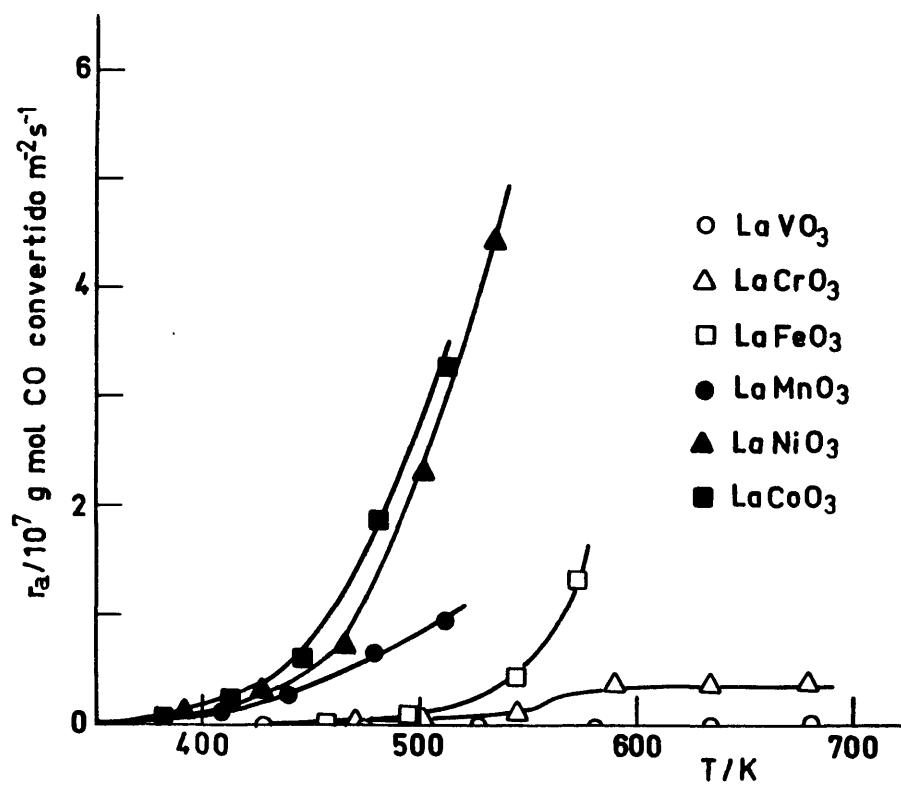


Fig.19

En la estructura de perovskita, el ión Me^{3+} hexacoordinado a átomos de oxígeno, se encuentra en el centro de un octaedro. Como se puede ver en la Figura 20, suponiendo que los planos más expuestos en la superficie son los de índice de Miller más bajo, al quimisorberse oxígeno, el ión metálico de transición recuperaría la coordinación que posee en el interior del sólido, pasando de piramidal cuadrada a octahédrica (plano 1,0,0), de tetrahédrica a octahédrica (plano 1,1,0) y de triangular a octahédrica (plano 1,1,1). En cualquier caso, se obtiene un perfil con dos máximos (d^3 , d^8) al representar el aumento de energía de estabilización del campo cristalino frente al número de electrones d del ión Me^{3+} .

En la Figura 21 se representan las actividades catalíticas específicas a 500 K, en escala logarítmica, frente al número de electrones d del catión metálico de transición. Se observan máximos para $\text{La MnO}_3 (d^4)$ y $\text{La CoO}_3 (d^6)$. No se han representado las temperaturas a las que se alcanza una actividad catalítica dada, debido a que las curvas para valores de r_a inferiores a $0,5 \times 10^{-7}$ (Fig. 19) están muy próximas entre sí.

Sazonov et al. (63) encontraron un máximo en actividad catalítica para Mn^{3+} en el intercambio homomolecular de O_2 sobre óxidos tipo perovskita; en algunas de sus muestras, el Ni^{3+} exhibió mayor actividad que el Co^{3+} . Voorhoeve (62) observó, también, un máximo para el Mn^{3+} en actividad catalítica para la oxidación de CO, usando parte de la serie de perovskitas estudiadas en esta Memoria. Boreskov (61) encontró uno o dos máximos en la actividad para el intercambio homomolecular de O_2 , oxidación de metano y oxidación de hidrógeno sobre espinelas, con estructura similar a la de perovskita, y en las que, generalmente, solo es activo un ión metálico.

-74-

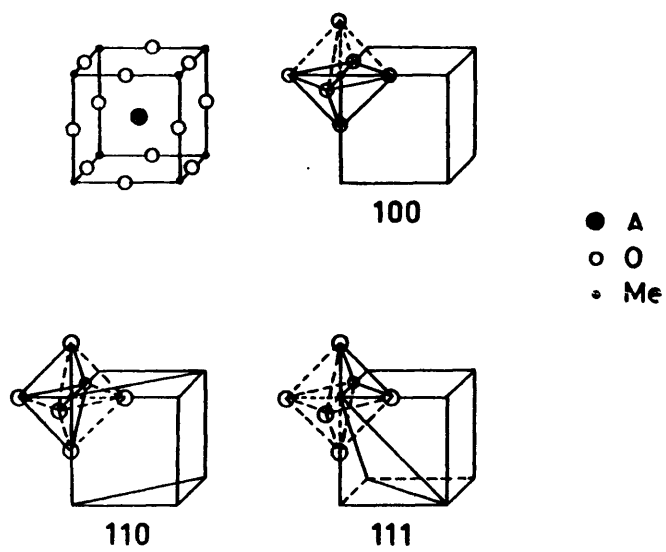


Fig. 20

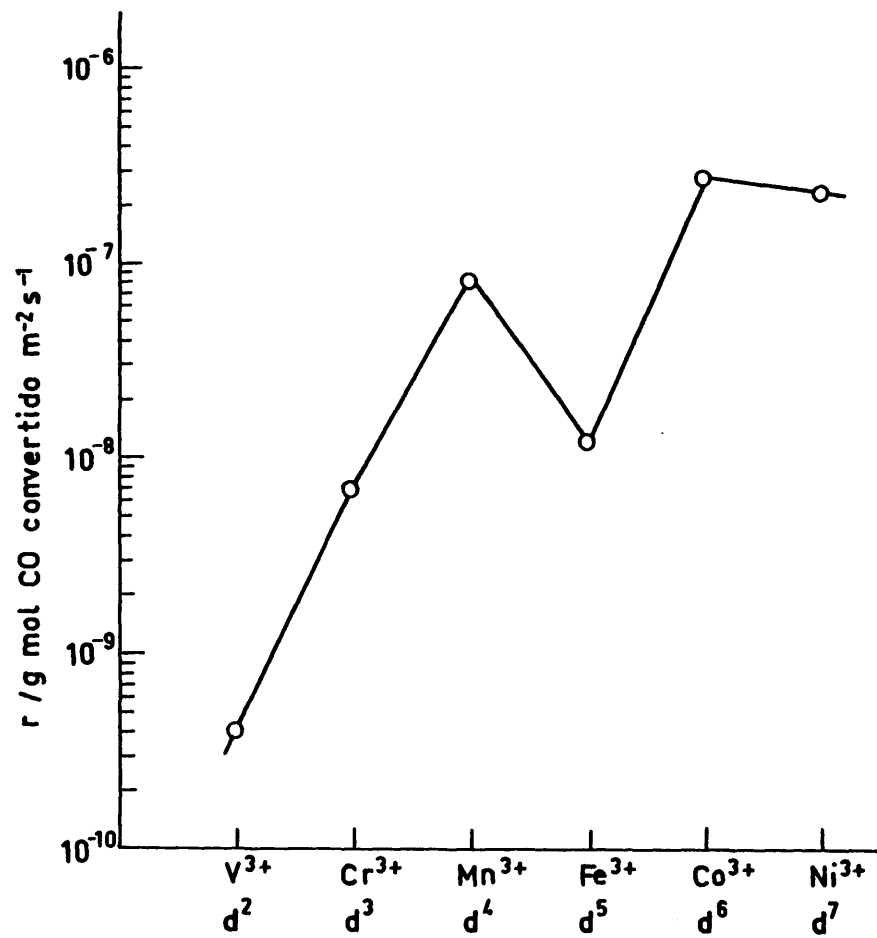


Fig. 21

Puede concluirse que, de modo similar a otras reacciones que transcurren con intervención de hidrógeno u oxígeno, el perfil de actividades catalíticas para la oxidación de CO, de óxidos tipo perovskita $d^2 - d^7$, presenta dos máximos (d^4 y d^6). Ello indica que mediante consideraciones de simetría local cuya importancia en Adsorción y Catálisis fue puesta de relieve, recientemente, por Vickerman (64) y Trimm (65), se puede llegar a un mejor entendimiento del mecanismo de formación de complejos superficiales en Catálisis Heterogénea. Uno de los principales factores que influyen en la energética de la formación de tales complejos es el cambio en la energía de estabilización del campo cristalino. Todo ello pone de manifiesto la importancia de las ideas de Balandin sobre los átomos superficiales como centros activos en Catálisis.

V. 3. ESTUDIO DEL OXIDO La Co O_3

Una vez estudiada la familia de perovskitas La Me O_3 , se eligió el óxido La Co O_3 que exhibió la actividad catalítica más alta (Fig. 21) para realizar un trabajo más amplio sobre sus propiedades superficiales (VI - IX). Se utilizó una muestra La Co O_3 (cn), cuya alta superficie específica (Tabla 11) permite operar con mayor precisión.

V. 3.1. Influencia de la relación CO/O_2 y de la velocidad espacial

En la Figura 22 se representan los datos obtenidos de actividad catalítica para la oxidación de CO, en función de la temperatura, a velocidad espacial constante e igual a 47.000 h^{-1} . Como puede observarse, para relaciones $\text{CO/O}_2 < 2$ se alcanzan conversiones del 100 % a 500 K y las curvas no difie-

ren sustancialmente entre sí. Sin embargo para $\text{CO/O}_2 \geq 2$ las actividades catalíticas son mucho más bajas. A partir de datos de conversión inferiores al 20 %, se obtuvo una energía de activación aparente de 57 kJ mol^{-1} , similar a las encontradas por Johnson et al. (51) para la oxidación de CO catalizada por perovskitas de lantano, y muy próxima a la dada en la Tabla 13.

La composición estequiométrica del La Co O_3 depende de las condiciones de pretratamiento; a temperaturas elevadas pierde oxígeno y se transforma en fases no estequiométricas $\text{La Co O}_{3-\delta}$. A medida que aumenta la temperatura de calentamiento, aumenta su contenido en Co^{2+} y su actividad catalítica para la oxidación de CO. Por otra parte, por sustitución de La^{3+} por Ce^{4+} y producción de Co^{2+} aumenta, asimismo, la actividad; por el contrario, por sustitución de La^{3+} por Sr^{2+} y producción de Co^{4+} , el catalizador se hace menos activo (3). Estos resultados indican que el ión Co^{2+} es más activo que el ión Co^{3+} ; por tanto puede concluirse que el cambio observado en la actividad catalítica del La Co O_3 , al variar la relación CO/O_2 (Fig. 22), no se debe a la aparición de una especie catalítica reducida; si así fuera se habría observado un aumento de actividad para relaciones $\text{CO/O}_2 \geq 2$.

Los experimentos de coadsorción descritos en (VI.6) pueden dar cuenta, de forma satisfactoria, de los resultados obtenidos. Se observó que la adsorción total e irreversible de oxígeno aumentan al preadsorber CO sobre la superficie del La Co O_3 ; sin embargo la parte reversible (quimisorbida) disminuye notablemente. Probablemente, de las dos fracciones adsorbidas de oxígeno, irreversible y reversible, sea esta última unida a la superficie catalítica por un enlace lábil, la que juegue en el proceso catalítico un papel importante. Me-

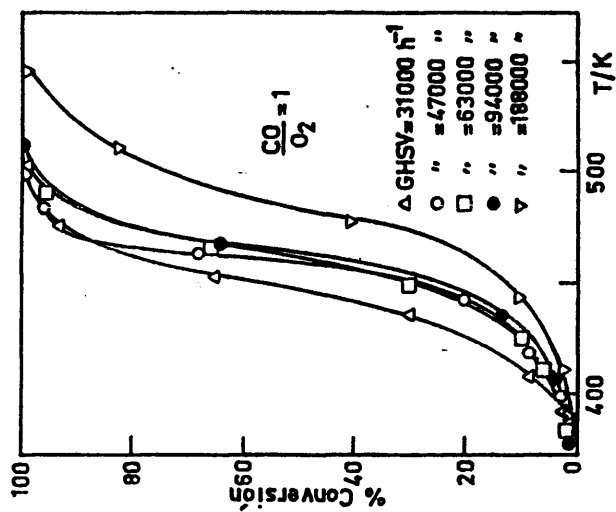


Fig. 23

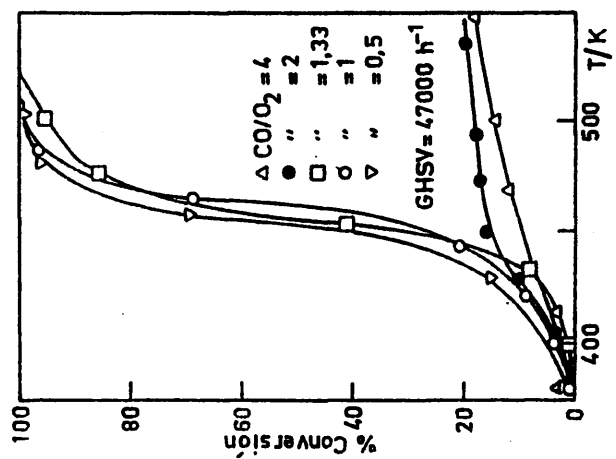


Fig. 22

diante un estudio cinético, George et al. (66) mostraron que la oxidación de CO sobre LaCoO_3 tiene lugar por interacción entre las especies de CO y oxígeno adsorbidas. La disminución de oxígeno reversiblemente adsorbido, producida por la mayor proporción de CO en las mezclas de reactantes con relación $\text{CO/O}_2 \geq 2$, da lugar a una notable disminución de uno de los agentes formadores de la especie carbonato intermedia (IX. 4) que a su vez provocará una disminución en la actividad catalítica observada (Fig. 22). Se considera que los datos de coadsorción obtenidos a 298 K pueden ser extrapolados a la temperatura a la que tiene lugar la reacción catalítica.

La actividad catalítica, para una relación $\text{CO/O}_2 = 1$, disminuye ligeramente a medida que aumenta la velocidad espacial (Fig. 23). Para valores de GHSV de 94.000 h^{-1} e inferiores, se alcanzan conversiones del 100 % a temperaturas próximas a 500 K. Sin embargo para una velocidad espacial de 188.000 h^{-1} se registraron conversiones totales a temperaturas de 550 K.

V. 3. 2. Desactivación

Para una relación $\text{CO/O}_2 = 1$ se realizó un ensayo de vida del catalizador a 423 K. Después de un período de 50 h. no se observó disminución de la conversión que permaneció constante e igual al 98 %. Con el fin de comprobar si para relaciones CO/O_2 más altas, los bajos valores de actividad obtenidos son debidos a un fenómeno de desactivación del catalizador, se realizó un experimento utilizando una relación $\text{CO/O}_2 = 2$ a 423 K. Se obtuvo una conversión inicial del 18 % que permaneció constante tras 50 horas de operación. Ensayos realizados a 403 K produjeron resultados similares. Todo ello indica que el

- 80 -

La CoO_3 presenta una alta resistencia a la desactivación lo cual, junto con su actividad catalítica elevada, justifica su importancia como catalizador de oxidación total.

VI. ADSORCION DE O_2 SOBRE $LaCoO_3$

Como se dijo en (V.3), en el trabajo experimental que se describe en los siguientes capítulos (VI - IX), se utilizó la muestra $LaCoO_3$ (cn) de altas superficie específica y actividad catalítica para la oxidación de CO.

VI. 1. DATOS DE EQUILIBRIO

Las isothermas obtenidas en el intervalo de temperaturas 113-773 K y presiones entre 1 y 300 mm Hg se representan en la Figura 24. Pertenecen a los tipos II (113, 143, 195 K) y I (resto de la serie) de la clasificación de Brunauer; su trazado sugiere una adsorción predominantemente física a temperaturas bajas (cantidad adsorbida aproximadamente proporcional a la presión por encima de 50 mm Hg), que evoluciona a temperaturas altas hacia quimisorción.

En la Tabla 14 se dan los recubrimientos superficiales, θ , a 50 y 200 mm Hg, definidos como la relación existente entre la superficie ocupada por el adsorbato (tomando un valor de $14,1 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de O_2) y la superficie específica BET; son superiores a los dados por Iwamoto et al. (60) sobre óxidos metálicos de transición, excepto para el MnO_2 cuya adsorción de O_2 es del mismo orden que la medida sobre $LaCoO_3$. En la Tabla 15 se dan los recubrimientos θ' , definidos como la relación entre el número de moléculas adsorbidas y un número medio de iones Co^{3+} en la superfi-

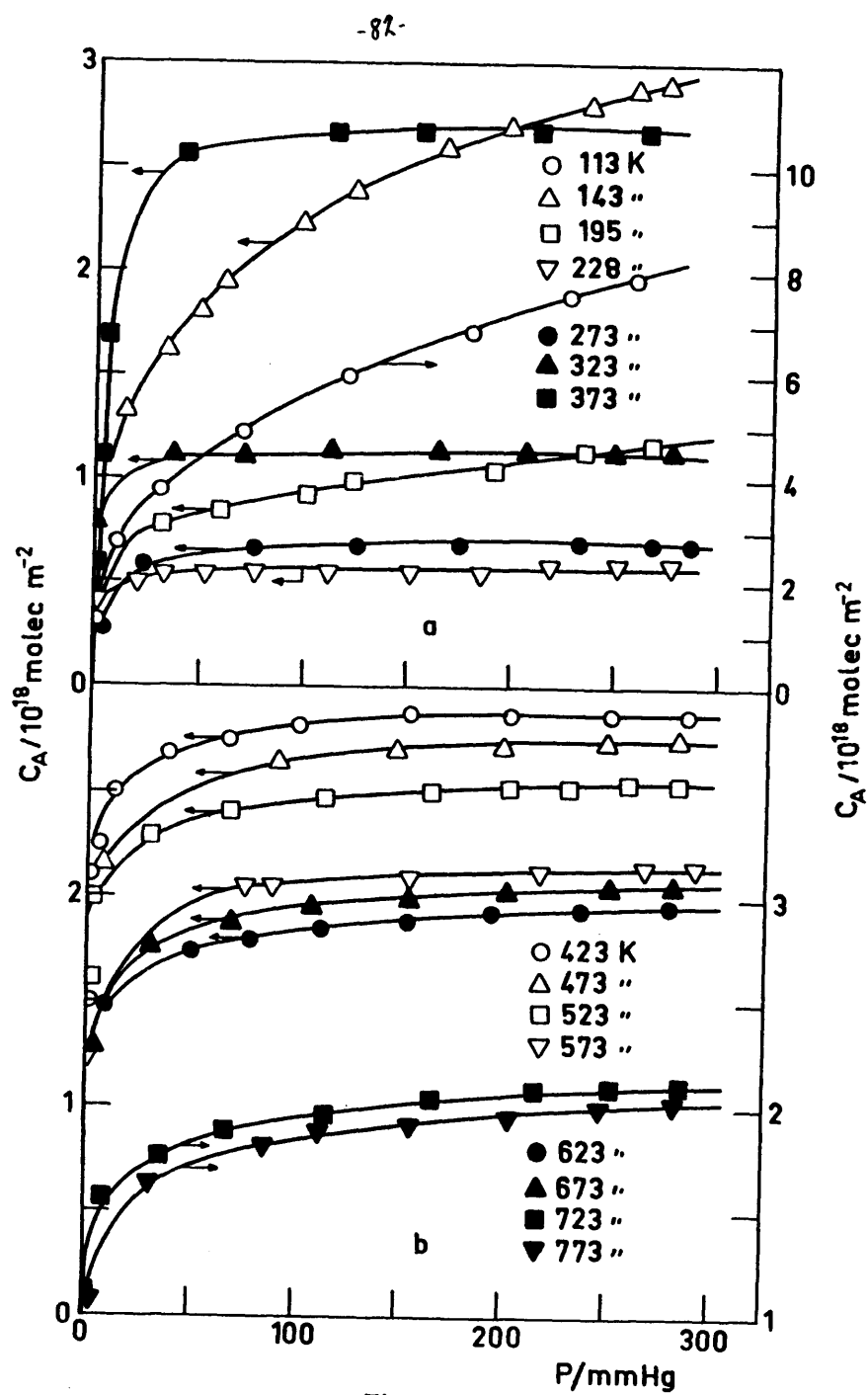


Fig. 24

T A B L A 14

Recubrimientos, θ , para el sistema $O_2/LaCoO_3$ a 50 y 200 mm Hg, tomando un valor de $14,1 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de O_2

| T/K | 113 | 143 | 195 | 228 | 273 | 323 | 373 | 423 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| θ (50 mm Hg) | 0,61 | 0,26 | 0,12 | 0,08 | 0,08 | 0,15 | 0,36 | 0,39 |
| θ (200 mm Hg) | 1,01 | 0,38 | 0,15 | 0,08 | 0,10 | 0,16 | 0,38 | 0,40 |

| T/K | 473 | 523 | 573 | 623 | 673 | 723 | 773 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| θ (50 mm Hg) | 0,36 | 0,33 | 0,28 | 0,24 | 0,26 | 0,25 | 0,24 |
| θ (200 mm Hg) | 0,38 | 0,35 | 0,30 | 0,27 | 0,28 | 0,29 | 0,27 |

cie del $LaCoO_3$, suponiendo que los planos cristalinos más expuestos son los de índice de Miller más bajo (1,0,0), (1,1,0) y (1,1,1). Como se puede observar θ y θ' no difieren sustancialmente entre sí.

En la Figura 25 se representan las isóbatas de adsorción a presiones de 50 y 200 mm Hg. Presentan dos ramas descendentes que sugieren la presencia de dos especies químicas adsorbidas diferentes. La adsorción activada aparece a temperaturas bajas (228-423 K), con respecto a las correspondientes al CO (373 - 573 K) y CO_2 (373 - 673 K). En los intervalos 113 - 228 K y 423 - 473 K la velocidad de adsorción es alta (la duración de un experimento osciló entre 4 y 8 h.). Entre 273 - 423 K (rama ascendente de la isóbara), la cinética de adsorción es más lenta (una isoterma se completa en 20 h.) lo cual sugiere la existen-

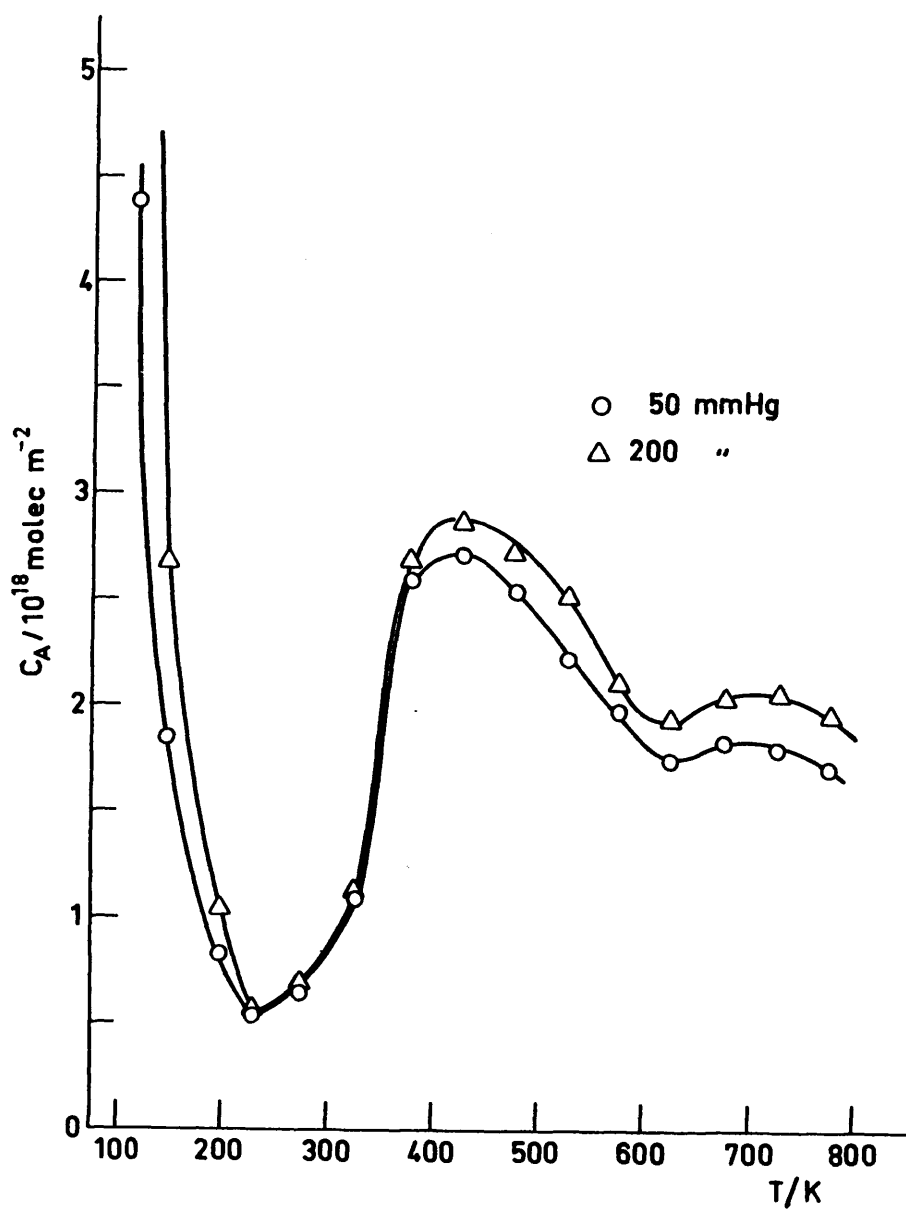


Fig. 25

T A B L A 15

Recubrimientos, θ' , para el sistema $O_2/LaCoO_3$ a 50 y 200 mm Hg, referidos a un número medio de $6,70 \times 10^{18}$ iones Co^{3+}/m^2 calculado suponiendo que los planos más expuestos del $LaCoO_3$ son los de índice de Miller más bajo (1,0,0), (1,1,0) y (1,1,1)

| T/K | 113 | 143 | 195 | 228 | 273 | 323 | 373 | 423 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| θ' (50 mm Hg) | 0,65 | 0,27 | 0,12 | 0,08 | 0,09 | 0,16 | 0,38 | 0,40 |
| θ' (200 mm Hg) | 1,07 | 0,40 | 0,16 | 0,08 | 0,10 | 0,17 | 0,40 | 0,43 |

| T/K | 473 | 523 | 573 | 623 | 673 | 723 | 773 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| θ' (50 mm Hg) | 0,38 | 0,35 | 0,30 | 0,26 | 0,27 | 0,27 | 0,25 |
| θ' (200 mm Hg) | 0,41 | 0,38 | 0,31 | 0,29 | 0,30 | 0,23 | 0,22 |

cia de una energía de activación de adsorción. En términos generales puede afirmarse que el sistema $O_2/LaCoO_3$ presenta, a temperaturas superiores a 423 K, una velocidad de adsorción más alta que los sistemas $CO/LaCoO_3$ y $CO_2/LaCoO_3$. Sin embargo, en el intervalo 273 - 423 K la velocidad de adsorción de O_2 es notablemente más baja que las observadas para CO y CO_2 . A este respecto, es interesante hacer notar que el $LaCoO_3$ muestra actividad catalítica para la oxidación de CO (V.3.1) a temperaturas superiores a 373 K.

Entre 623 y 773 K se observa un máximo poco pronunciado (Fig. 25) que podría ser debido a una incorporación de oxígeno a la red del sólido, de modo si-

milar a lo que ocurre en el sistema O_2/Sc_2O_3 (67). Sin embargo, los pequeños cambios de peso puestos en juego pueden estar dentro del error experimental en este tipo de medidas.

VI. 2. ISOSTERAS Y CALORES DE ADSORCION

En los intervalos de temperatura en que la adsorción es reversible (ramas descendentes de la isóbara), es aplicable la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left[\frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]_{\theta} = - \frac{q_{isost.}}{R} \quad (3)$$

Mediante representaciones de $\ln P$ frente a $1/T$, a recubrimiento constante (isosteras, Figs. 26 y 27), se calcularon los calores isostéricos de adsorción en función de θ . Se ha utilizado, únicamente, el intervalo de recubrimientos medios debido a la imprecisión en las lecturas a presiones bajas (rápido aumento de la cantidad adsorbida con la presión) y a presiones altas (isotermas cuya rama final es casi horizontal). Se observa una disminución de q de tipo exponencial (Fig. 28) (de 48 a 14,5 kJ.mol⁻¹ entre 113 y 228 K y de 128 a 33 kJ.mol⁻¹ entre 423 y 623 K). Ello indica una distribución energética no uniforme de los centros de adsorción para el oxígeno. En la misma figura se incluye la curva teórica q vs θ obtenida por aplicación del modelo de adsorción de Freundlich (VI.4.2) en el intervalo de temperatura 423 - 623 K (línea discontinua).

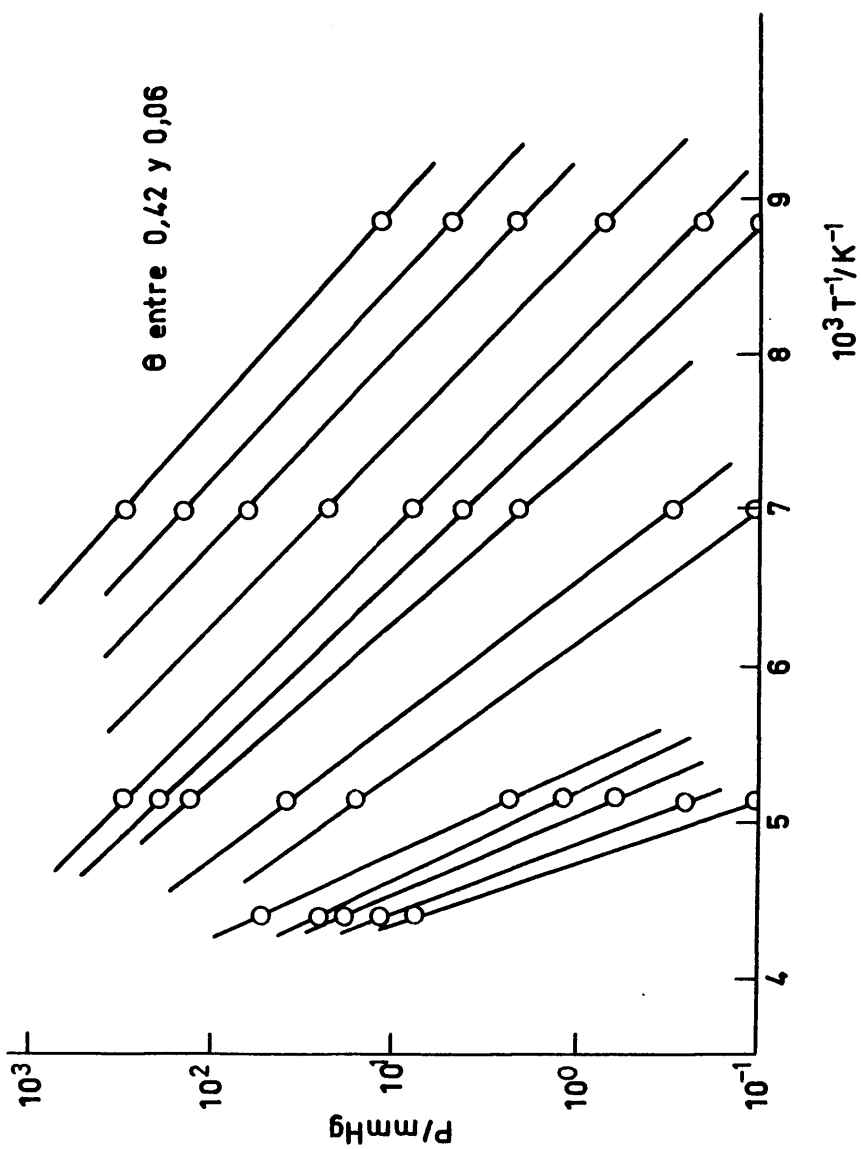


Fig. 26

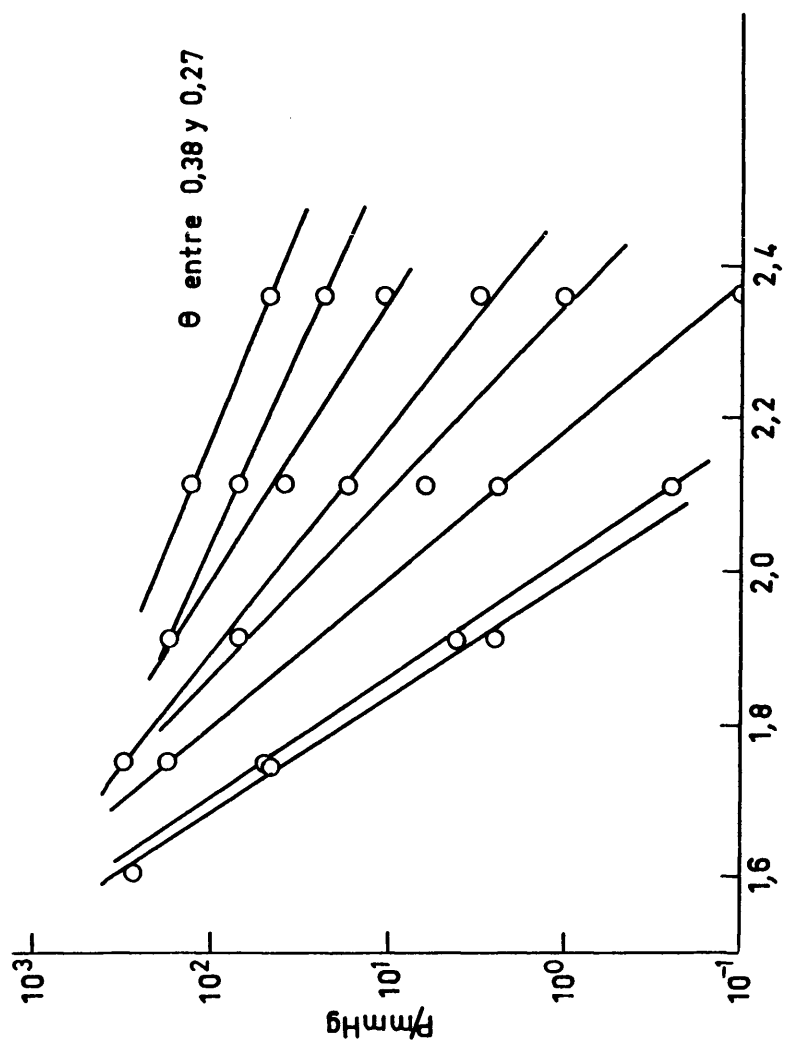


Fig. 27

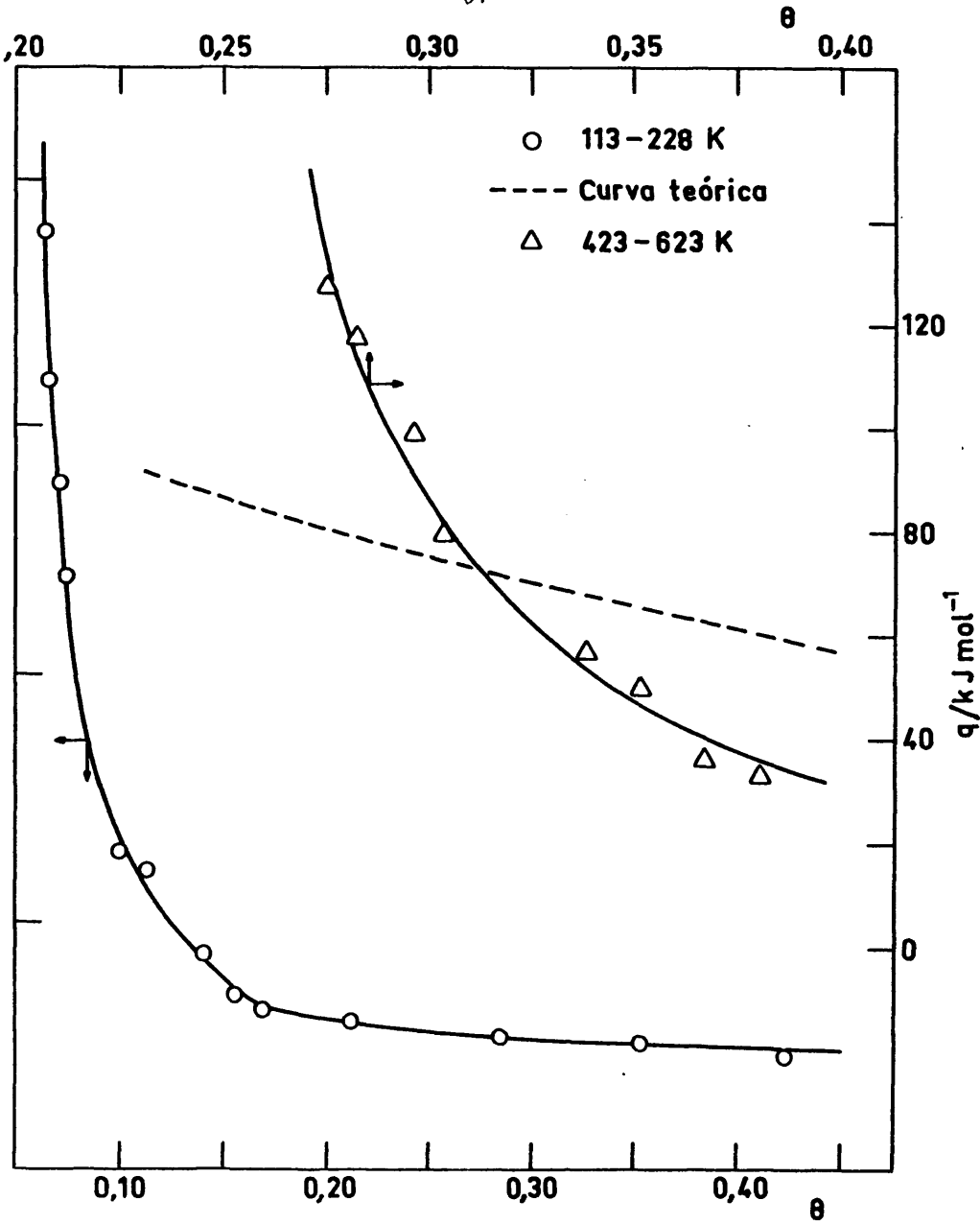


Fig. 28

A temperaturas bajas (113 - 228 K) y recubrimientos menores de 0,1, los calores isostéricos son más elevados que el valor máximo del calor de adsorción física para el oxígeno (21 kJ.mol^{-1}) dado por Hayward y Trapnell (68); ello indica que, a estas temperaturas, este gas, al menos parcialmente, se encuentra quimisorbido. El calor de adsorción a temperaturas altas (423 - 623 K), para $\theta = 0,28$, es del mismo orden (120 kJ.mol^{-1}) que los calores iniciales de quimisorción de oxígeno observado sobre varios óxidos metálicos (68).

VI. 3. ENTROPIA DE ADSORCION

VI. 3. 1. Entropía experimental

La entropía diferencial molar de adsorción (\bar{S}_a):

$$\bar{S}_a = \bar{S}_s - \bar{S}_g \quad (4)$$

correspondiente a una concentración de adsorbato determinada, en la superficie, es igual al cambio de entropía por mol cuando una cantidad infinitesimal de materia es transferida de la fase de gas al sólido. Esta magnitud, a la temperatura T y presión de equilibrio P, viene dada por la expresión:

$$\bar{S}_a(\theta) = S_g^0 - R \ln \frac{P}{P_0} - \frac{q(\theta)}{T} \quad (5)$$

S_g^0 es la entropía total de la fase gas a la presión "standard" ($P_0 = 760 \text{ mm Hg}$); $q(\theta)$ es el calor isostérico de adsorción que se puede calcular aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a parejas próximas de isothermas. Así se obtiene:

$$- \Delta S(\theta) = R \frac{T_2 \ln (P_2/P_0) - T_1 \ln (P_1/P_0)}{T_1 - T_2} \quad (6)$$

T_1 y T_2 son las temperaturas y P_1 y P_2 las presiones de equilibrio correspondientes a un grado de recubrimiento θ (69). En la Figura 29 se dan los valores de las entropías experimentales obtenidas (círculos). Se operó en las dos ramas reversibles de la isóbara, a 169 K (isotermas a 143 y 195 K) y a 598 K (isotermas a 573 y 623 K).

VI. 3. 2. Modelos teóricos

En una situación molecular simplificada, la adsorción tiene lugar sobre una superficie totalmente carente de estructura. Puede suponerse que las moléculas adsorbidas tienen, solamente, dos grados de libertad traslacional en el plano de la superficie, conservando todos los grados de libertad rotacionales y vibracionales; el tercer grado de libertad traslacional puede anularse totalmente o convertirse en una vibración perpendicular a la superficie del adsorbente. Considerando que las funciones de partición de las moléculas adsorbidas son separables, la entropía diferencial molar, \bar{S}_a , de la especie adsorbida, será la suma de las contribuciones parciales:

$$\bar{S}_a = {}_2\bar{S}_{a,t} + \bar{S}_r + \bar{S}_v \quad (7)$$

${}_2\bar{S}_{a,t}$, \bar{S}_r y \bar{S}_v son las contribuciones traslacional bidimensional, rotacional y vibracional, respectivamente. El único de estos términos que depende del grado de recubrimiento superficial es la contribución traslacional, que viene dada (70) por la expresión:

$$2\bar{S}_{a,t} = R \ln \left(\frac{M \cdot T \cdot A}{\theta} \right) + 266,9 \quad (8)$$

M es el peso molecular del adsorbato, A su área molecular en una monocapa totalmente llena y T, temperatura absoluta. Las contribuciones rotacional y vibracional se han evaluado mediante las ecuaciones (70):

$$\bar{S}_r = R \cdot \ln \left[\frac{1}{\pi \sigma} \left(\frac{8 \pi^3 e k T (\prod I_i)^{1/n}}{h^2} \right)^{n/2} \right] \quad (9)$$

$$\bar{S}_v = R \sum \left[\frac{h \nu_i / kT}{\exp (h \nu_i / kT) - 1} - \ln \left(1 - \exp (- h \nu_i / kT) \right) \right] \quad (10)$$

k y h son las constantes de Boltzmann y de Planck, respectivamente; para el O₂ el factor de simetría tiene un valor $\sigma = 2$, ya que se trata de una molécula diatómica simétrica; la frecuencia de vibración es $\nu = 4,668 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\bar{\nu} = 1556 \text{ cm}^{-1}$); tomando un valor de $1,208 \text{ \AA}$ (71) para la longitud del enlace molecular del O₂, se obtuvo un momento de inercia, $I_x = I_z = 1,993 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. La entropía vibracional representa, generalmente, una contribución pequeña a la entropía total; para su cálculo se utiliza la misma expresión por la que se calcula la entropía vibracional interna de las moléculas del gas (ec. 10), ya que la variación experimentada en la adsorción es muy baja (72).

Se han considerado dos posibilidades de movimiento para la molécula de O₂: a) Una rotación alrededor de un eje perpendicular a la superficie; b) Dos rotaciones alrededor de dos ejes perpendiculares entre sí y también perpendiculares al eje de enlace molecular. Ambas dan lugar al modelo móvil (1 rotación) y al modelo móvil (2 rotaciones) respectivamente. En las Tablas 16 y 17 se dan

T A B L A 16

Entropías de adsorción expresadas en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$, para el sistema $\text{O}_2/\text{LaCoO}_3$
a 169 K calculadas a partir de los modelos teóricos

| θ | $\bar{S}_{a,c}$ | $2\bar{S}_{a,t}$ | \bar{S}_r (1 rot) | \bar{S}_r (2 rot) | \bar{S}_v | $\bar{S}_{a, \text{total}}$ (1 rot) | $\bar{S}_{a, \text{total}}$ (2 rot) |
|----------|-----------------|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|--|--|
| 0,09 | 19,24 | 74,12 | 12,04 | 39,35 | $1,46 \times 10^{-5}$ | 86,15 | 113,47 |
| 0,10 | 18,27 | 73,24 | | | | 85,25 | 112,59 |
| 0,11 | 17,38 | 72,44 | | | | 84,48 | 111,80 |
| 0,12 | 16,57 | 71,72 | | | | 83,76 | 111,07 |
| 0,13 | 15,80 | 71,06 | | | | 83,09 | 110,41 |
| 0,14 | 15,09 | 70,44 | | | | 82,48 | 109,79 |
| 0,15 | 14,42 | 69,87 | | | | 81,90 | 109,22 |
| 0,16 | 13,79 | 69,33 | | | | 81,37 | 108,68 |
| 0,17 | 13,18 | 68,82 | | | | 80,86 | 108,18 |
| 0,18 | 12,61 | 68,35 | | | | 80,39 | 107,70 |

T A B L A 17

Entropías de adsorción expresadas en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ para el sistema $\text{O}_2/\text{LaCoO}_3$
a 598 K calculadas a partir de los modelos teóricos

| θ | $\bar{S}_{a,c}$ | $2\bar{S}_{a,t}$ | \bar{S}_r (1 rot) | \bar{S}_r (2 rot) | \bar{S}_v | $\bar{S}_{a, \text{total}}$ (1 rot) | $\bar{S}_{a, \text{total}}$ (2 rot) |
|----------|-----------------|------------------|------------------------|------------------------|-------------|--|--|
| 0,21 | 11,02 | 77,60 | 14,29 | 49,86 | 0,95 | 95,84 | 128,41 |
| 0,22 | 10,52 | 77,19 | | | | 95,43 | 128,00 |
| 0,23 | 10,05 | 76,82 | | | | 95,06 | 127,63 |
| 0,24 | 9,58 | 76,46 | | | | 94,71 | 127,28 |
| 0,25 | 9,13 | 76,13 | | | | 94,37 | 126,94 |
| 0,26 | 8,70 | 75,80 | | | | 94,04 | 126,61 |
| 0,27 | 8,27 | 75,49 | | | | 93,73 | 126,30 |
| 0,27 | 8,06 | 75,33 | | | | 93,57 | 126,15 |

los valores de las entropías diferenciales molares de traslación, vibración y rotación (una y dos rotaciones) y totales. Los valores se han calculado para temperaturas de 169 y 598 K, para las cuales se han obtenido las entropías experimentales de la fase adsorbida.

El modelo inmóvil supone que las moléculas de adsorbato están localizadas sobre los centros de adsorción, habiendo perdido todos sus grados de libertad de traslación y rotación que se convierten en grados de libertad vibracionales. La única contribución entrópica significativa es la llamada entropía configuracional o de localización (69), que depende únicamente del recubrimiento superficial, θ , y que proviene de la distribución de N moléculas en N_0 centros de adsorción:

$$\bar{S}_{a,c} = - R \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (11)$$

Para valores de $\theta < 0,5$ el valor de $\bar{S}_{a,c}$ es positivo; se anula para $\theta = 0,5$, y pasa a tomar valores negativos para $\theta > 0,5$. En las Tablas 16 y 17 se incluyen los resultados dados por este modelo para recubrimientos comprendidos entre 0,09 y 0,27.

Las entropías experimentales a 169 K (Fig. 29) toman valores muy similares a los dados por el modelo móvil con dos rotaciones. Sin embargo, a 598 K, tienen valores intermedios entre los modelos móviles con dos y una rotaciones aproximándose a este último para $\theta = 0,27$. Los cambios entrópicos registrados a esta temperatura corresponden a una interacción adsorbente-adsorbato característica de una quimisorción.

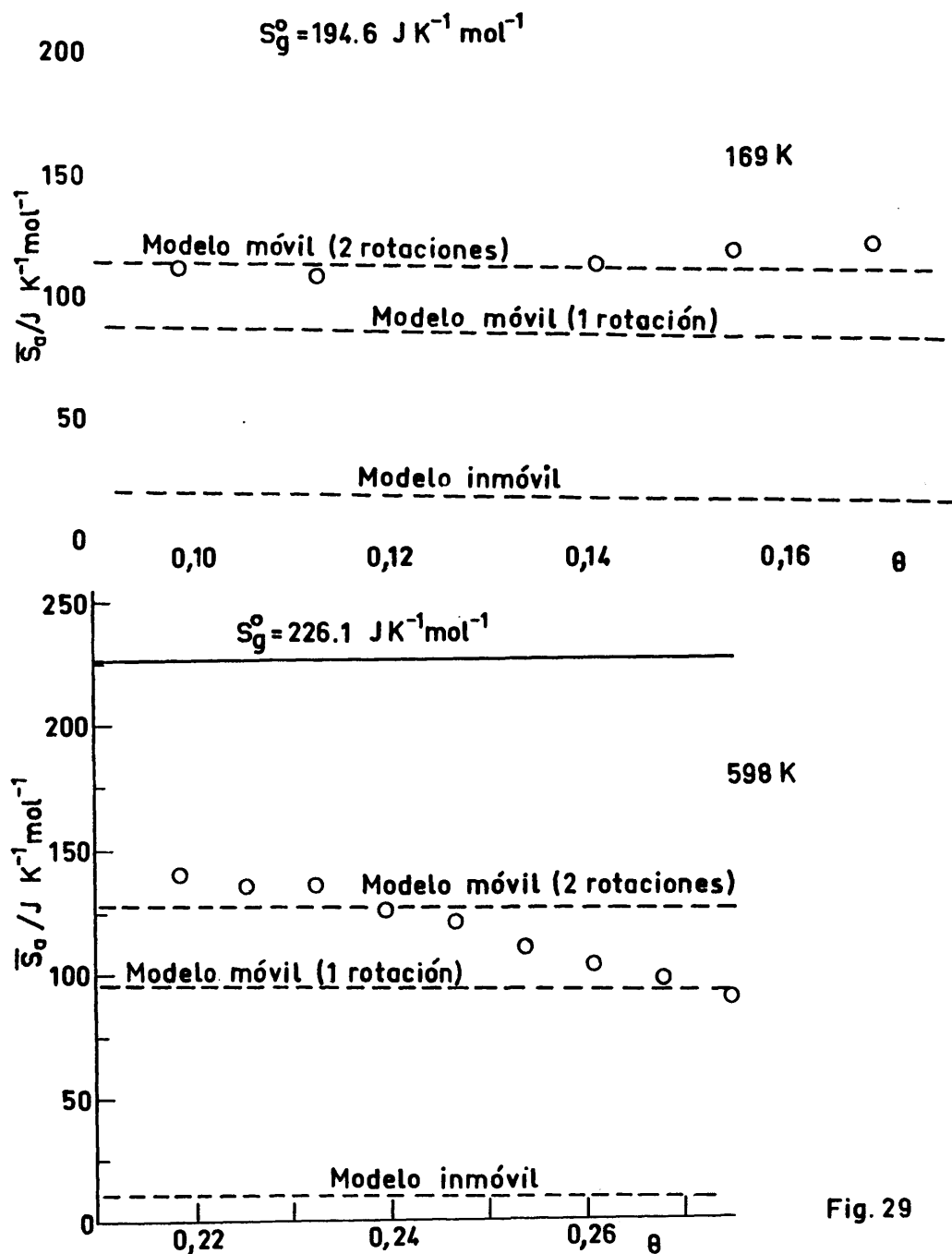


Fig. 29

Los resultados de entropía indican, por tanto, movilidad en dos dimensiones para las moléculas adsorbidas a 169 K. A 598 K, la adsorción se hace menos móvil a medida que aumenta el recubrimiento, quizá debido a interacciones laterales entre moléculas adyacentes.

VI. 4. MODELOS DE ADSORCION

VI. 4. 1. Modelo BET

La isoterma de adsorción a 113 K se ajusta, de forma satisfactoria, al modelo BET de adsorción en multicapas, como se puede observar en la Figura 30 a, donde se representa $X/C_A (1 - X)$ vs $X = P/P_0$ (C_A , adsorción a la presión P; X , presión relativa; C_M , adsorción correspondiente a la monocapa; C , constante que depende, principalmente, del calor de adsorción). Los parámetros BET calculados se dan en la Tabla 18. A partir de la adsorción correspon-

T A B L A 18
Parámetros BET para la adsorción de O₂
sobre La Co O₃ a 113 K

| | |
|--|-----------------------|
| C | 194,8 |
| $C_M/\text{molec} \cdot \text{g}^{-1}$ | $1,22 \times 10^{20}$ |
| X_M | 0,04 |
| $S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 17,0 |
| $q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 11,65 |
| <hr/> | |
| C_M , adsorción correspondiente a la monocapa | |
| X_M , presión relativa para un recubrimiento unidad | |
| q , calor de adsorción para la primera monocapa de oxígeno | |

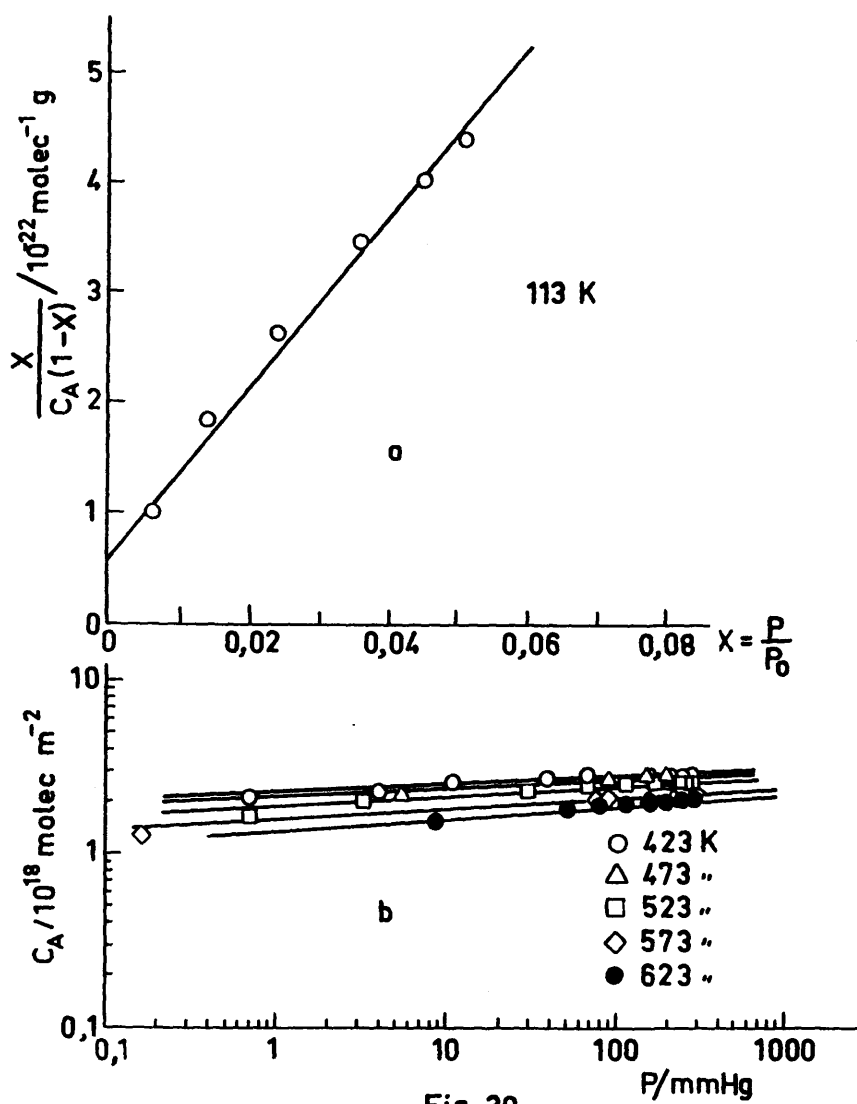


Fig. 30

diente a la monocapa ($1,22 \times 10^{20}$ molec g^{-1}) se obtiene un valor para la superficie específica ($17,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ligeramente superior al obtenido por adsorción física de N_2 a 77 K ($15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

VI. 4. 2. Modelo de Freundlich

Como se puede observar en la Figura 30 b, los resultados de equilibrio correspondientes a la segunda rama descendente de la isóbara (423 - 623 K) obedecen a la ecuación de Freundlich:

$$C_A = c \cdot p^{1/n} \quad (12)$$

n y c son constantes que dependen de la temperatura; c indica la adsorción a presión unidad. Para esta ecuación, introducida empíricamente, se han desarrollado deducciones teóricas por Zeldovitch (73), Temkin y Levitch (74), Halsey y Taylor (75) y Halsey (76), sobre la base de una distribución exponencial de las energías de los centros de adsorción, en una superficie heterogénea. Considerando que en cada fracción de superficie con una energía de adsorción q se cumple la ecuación de Langmuir, se llega a la expresión:

$$\theta = \int_0^\infty n_q \cdot \frac{a_q \cdot P}{1 + a_q \cdot P} dq \quad (13)$$

en la que n_q es el número de centros superficiales con una energía de adsorción q y a_q es el coeficiente de adsorción que se puede expresar de la forma:

$$a_q = a_o \cdot \exp\left(\frac{q}{R T}\right) \quad (14)$$

sustituyendo la ecuación (14) en ecuación (13) e integrando se obtiene:

$$\theta = (a_o \cdot p)^{\frac{R T}{q_m}} \quad (15)$$

a_o y q_m son constantes independientes de la temperatura. Por aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron en ecuación (15) se obtiene la fórmula:

$$q = - q_m \ln \theta \quad (16)$$

q_m tiene el sentido físico del calor de adsorción para un recubrimiento $\theta = 0,37$.

Sustituyendo en ecuación (15) el recubrimiento por C_A/C_M y tomando logaritmos se llega a la expresión:

$$\log C_A = \log C_M + \frac{R T}{q_m} \log a_o + \frac{R T}{q} \log P \quad (17)$$

La adsorción C_M correspondiente a la monocapa se alcanza para cualquier temperatura a una presión constante $P = 1/a_o$, y viene definida por el punto de corte, común, de una familia de isothermas. Una comparación de la forma logarítmica de la ecuación (12) con ecuación (17) conduce a las relaciones:

$$q_m = n R T = \text{constante} \quad (18)$$

$$\log c = \log C_M + \frac{R T}{q_m} \log a_o \quad (19)$$

En algunos casos, q_m disminuye con temperatura creciente. Para soslayar este efecto, Halsey y Taylor (75) introdujeron un parámetro ajustable, r , en ecuación (18), determinando el calor de adsorción para $\theta = 0,37$ mediante la ecuación modificada:

$$q_{H-T} = \frac{nRT}{1 - rT} \quad (20)$$

En la Tabla 19 se dan los parámetros de Freundlich calculados. Como puede observarse, q_m es prácticamente constante y por tanto no fue preciso utilizar la modificación de Halsey y Taylor. Los valores de n y c disminuyen al aumentar la temperatura, como generalmente ocurre.

Por aplicación de la ecuación (16) y tomando un valor medio de q_m de $62,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabla 19) se calcularon los calores de adsorción teóricos para el intervalo 423-623 K (Fig. 28, línea discontinua) que difieren, en cierta medida, de los resultados experimentales.

Aunque el sentido físico de la adsorción correspondiente a recubrimiento unidad, deducido a partir del modelo de Freundlich, está sujeto a discusión, es interesante hacer notar que multiplicando el número de moléculas adsorbidas en la monocapa por gramo de adsorbente, por $14,1 \text{ Å}^2$ (sección transversal de la molécula de O_2), se obtiene un valor para la superficie específica del La Co O_3 ($17,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) próximo al obtenido por el método BET, a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K ($15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Resultados similares se han encontrado en nuestro laboratorio por aplicación del modelo de Freundlich a la adsorción de CO (77), N_2O (78) y N_2 (79) sobre Sc_2O_3 y de CO_2 sobre La Co O_3 (VIII.4).

T A B L A 19

Parámetros de Freundlich para la adsorción de O₂
sobre LaCoO₃

| T/K | n | c/10 ¹⁸ molec. m ⁻² | q _m = nRT/ kJ . mol ⁻¹ |
|-----|-------|--|--|
| 423 | 17,97 | 2,15 | 63,19 |
| 473 | 15,99 | 1,96 | 62,52 |
| 523 | 14,04 | 1,74 | 61,05 |
| 573 | 13,23 | 1,43 | 63,05 |
| 623 | 12,11 | 1,24 | 62,73 |
| | | | $\bar{q}_m = 62,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |

c, adsorción de oxígeno a 1 mm Hg
n, q_m, ver texto.

VI. 5. RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO

Después de adsorber oxígeno a 423 K durante 60 segundos y bajando inmediatamente la temperatura a 77 K, se observó una señal (Fig. 31) cuyos valores de $g_{\parallel} = 2,065$ y $g_{\perp} = 2,004$ son consistentes con la quimisorción de O₂⁻ sobre Co²⁺ (80). Sin embargo, cuando se utilizaron tiempos de contacto más largos (2 h.) del oxígeno con la muestra, a 423 K, no se detectó señal alguna. Ello parece indicar que el O₂⁻ se transforma rápidamente en una especie diamagnética, probablemente O₂²⁻. No se detectó señal tras adsorber oxígeno a 298 K durante 1 h.; cuando la adsorción se llevó a cabo a 77 K no se observó la presencia de especies paramagnéticas en los primeros momentos pero transcurridos unos 15 minutos apareció lentamente una señal poco intensa con los mismos valores de g antes mencionados.

-105-

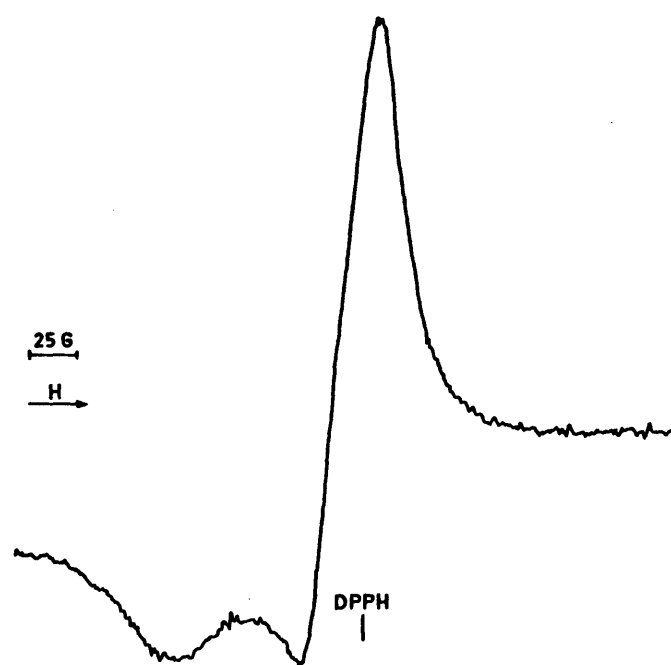


Fig. 31

VI. 6. COADSORCION

En las Figuras 32 y 33 se representan las isothermas de coadsorción O_2 - CO - CO_2 , a 298 K. Por encima de 25 mm Hg la adsorción irreversible (líneas discontinuas) es prácticamente constante mientras que la adsorción total (O) y reversible (Δ) aumentan ligeramente con la presión. En la Tabla 20 se dan la adsorción y el recubrimiento observados a 200 mm Hg.

Como se puede observar, la adsorción irreversible de oxígeno sobre $LaCoO_3$ con CO preadsorbido es superior a la adsorción irreversible sobre una superficie limpia, es decir, hay un aumento en la adsorción de una molécula oxidante (O_2) provocado por la preadsorción de un gas reductor (CO). Este aumento ($0,68 \times 10^{18}$ moléculas de O_2/m^2) equivale a la reoxidación de una fracción de la superficie previamente reducida por CO. Sin embargo, la adsorción reversible de oxígeno sobre $LaCoO_3$ con CO preadsorbido es considerablemente menor que la adsorción reversible sobre una superficie limpia (aquella representa el 14,1 % de ésta).

Los centros de adsorción de oxígeno sobre $LaCoO_3$ son iones metálicos, mientras que tanto el CO como el CO_2 se adsorben sobre iones oxígeno produciendo carbonatos. Por tanto la coadsorción de oxígeno con CO ó CO_2 debería ser no competitiva. Sin embargo la preadsorción de CO_2 provoca una disminución de la adsorción irreversible y reversible de oxígeno en cantidades equivalentes al 64 y 94 % respectivamente (Tabla 20). Esto puede ser debido a un impedimento estérico provocado por la molécula de CO_2 . La preadsorción de $CO_2 + CO$ ó $CO + CO_2$ produce una adsorción de oxígeno mayor que la observada con CO_2 preadsorbido, debido al efecto reductor del CO. La reducción su-

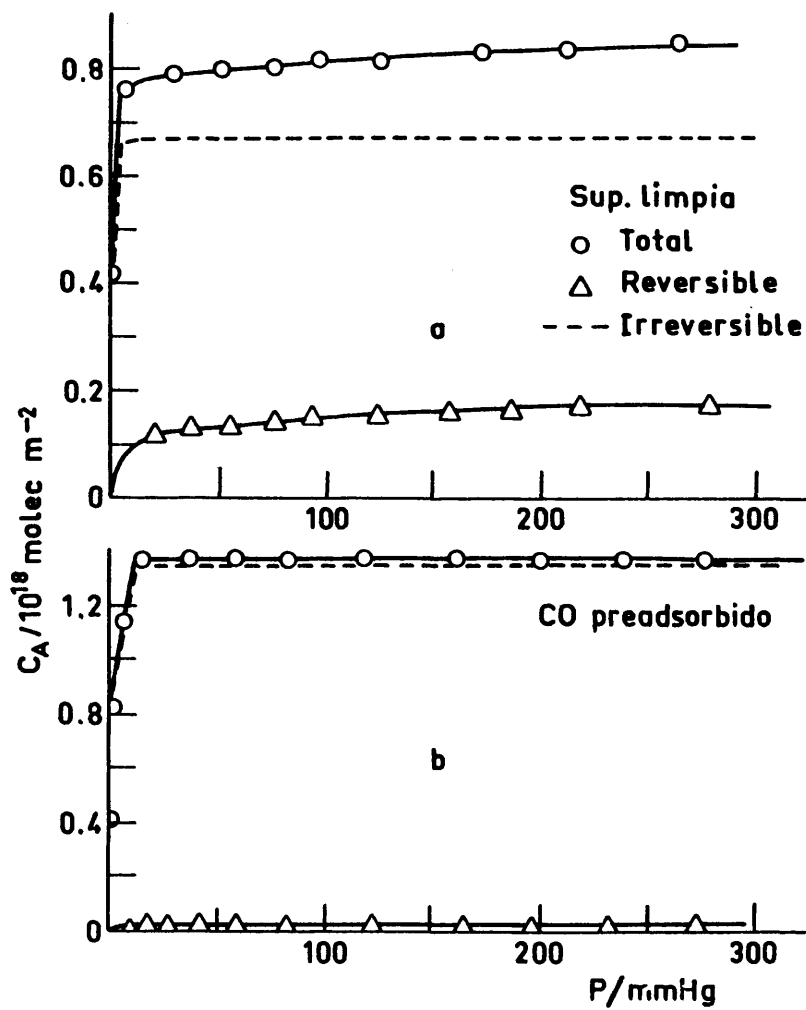


Fig.32

-106-

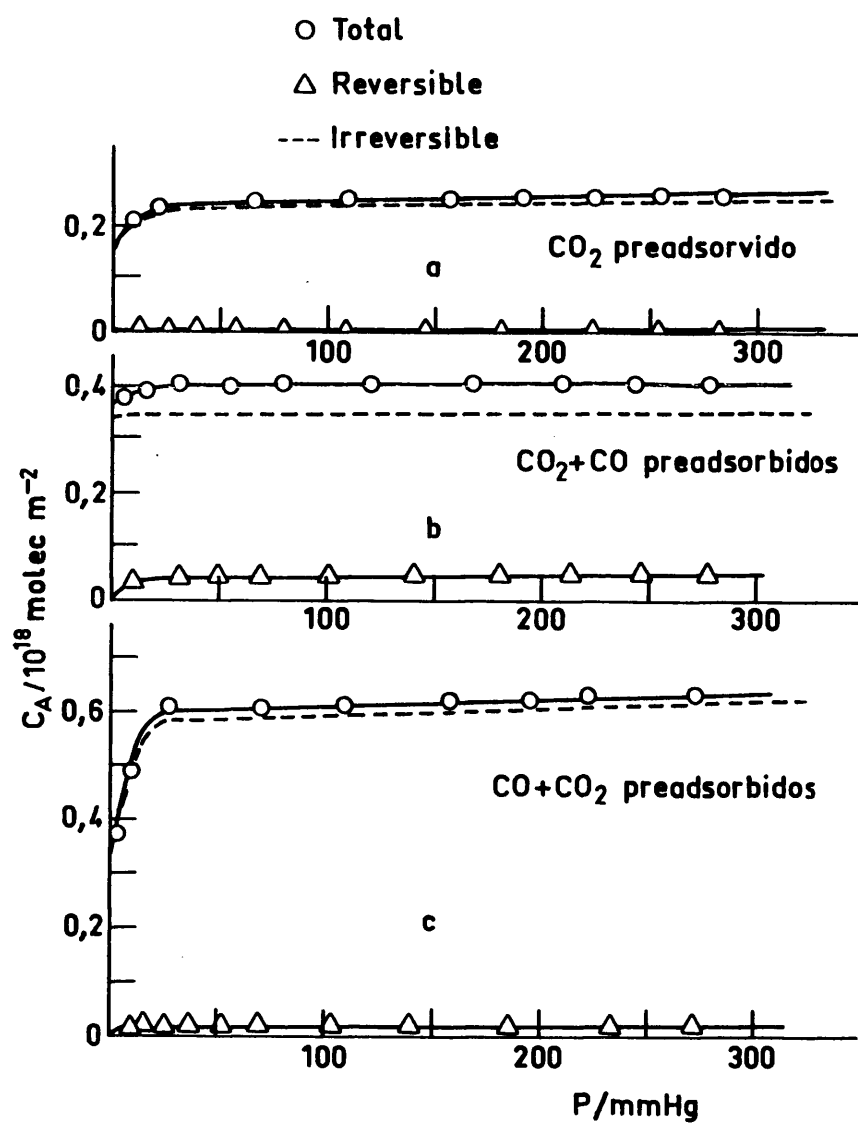


Fig. 33

T A B L A 20

Adsorción de O_2 (C_A) a 298 K y 200 mm Hg sobre una superficie limpia de $LaCoO_3$ y sobre una superficie con CO y/o CO_2 preadsorbidos. Para el cálculo de recubrimientos (θ) se tomó un valor de $14,1 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de O_2

| Condiciones | Irreversible | | Reversible | | Total | |
|---------------------|---|----------|---|----------|---|----------|
| | $C_A/10^{18}$ molec. m ⁻² | θ | $C_A/10^{18}$ molec. m ⁻² | θ | $C_A/10^{18}$ molec. m ⁻² | θ |
| Superf. limpia | 0,67 | 0,09 | 0,17 | 0,02 | 0,84 | 0,12 |
| CO preads. | 1,35 | 0,19 | 0,02 | 0,0 | 1,37 | 0,19 |
| CO_2 preads. | 0,24 | 0,03 | 0,01 | 0,0 | 0,25 | 0,03 |
| $CO_2 + CO$ preads. | 0,35 | 0,05 | 0,05 | 0,01 | 0,40 | 0,06 |
| CO + CO_2 preads. | 0,60 | 0,08 | 0,02 | 0,0 | 0,62 | 0,09 |

perficial y la adsorción subsiguiente de oxígeno es mayor cuando el orden de preadsorción es $\text{CO} + \text{CO}_2$. Cuando la preadsorción de CO_2 sobre iones O^{2-} se hace en primer lugar, la reducción superficial por CO se ve impedida por aquella molécula y, por tanto, la adsorción de oxígeno es menor.

En los diferentes casos estudiados (Tabla 20) la adsorción reversible de oxígeno cambia por un factor de 17, esto es, es fuertemente dependiente de la naturaleza del gas preadsorbido, lo cual sugiere quimisorción. Ello está en contraste con el carácter de fisisorción para la adsorción reversible de CO y CO_2 sobre el mismo adsorbente (ambas insensibles al gas preadsorbido, VII, VIII).

George et al. (66) encuentran que el LaCoO_3 , a temperaturas cercanas a 273 K, no adsorbe CO u O_2 por separado pero sí a partir de una mezcla de ambos. Sin embargo, en este trabajo (VI.1, VII.1) se ha observado que cada uno de estos gases se adsorbe sobre esta perovskita a 298 K. Las propiedades de adsorción diferentes del adsorbente empleado por aquellos autores pueden ser debidas a la alta temperatura de preparación utilizada.

VI.7. ESPECIES ADSORBIDAS

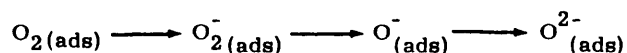
Aunque los calores isostéricos de adsorción a recubrimientos altos en la primera rama descendente de la isóbara indican fisisorción, los correspondientes a recubrimientos inferiores a 0,1 (entre 22 y 50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Fig. 28) sugieren que el oxígeno se encuentra parcialmente quimisorbido. Los datos de resonancia de spin electrónico obtenidos tras adsorber oxígeno a 77 K indican una lenta formación de O_2^- , probablemente a partir de oxígeno molecular previamente

te fisisorbido. Por tanto, se puede concluir que en este intervalo de temperaturas (113 - 228 K) coexisten O_2 fisisorbido y O_2^- quimisorbido sobre iones Co^{2+} .

Los datos de coadsorción a 298 K apuntan hacia la aparición de dos especies quimisorbidas, de oxígeno, diferentes (partes irreversible y reversible) que pueden ser debidas a quimisorción de O^{2-} sobre Co^{3+} y Co^{2+} , respectivamente. Como se dijo anteriormente (V.3.1), el $LaCoO_3$ pierde oxígeno con facilidad, dando lugar a la aparición de Co^{2+} (3). Otra posibilidad sería la quimisorción de oxígeno sobre los iones cobalto y lantano presentes en la superficie del adsorbente. La energía de activación para la adsorción por encima de 228 K, temperatura de comienzo de la primera rama ascendente de la isóbara (Fig. 25), debe estar relacionada con la disociación de la molécula de O_2 .

A 423 K tiene lugar quimisorción de oxígeno como O^{2-} sobre Co^{2+} a través de la formación de especies menos ricas en electrones (O_2^-). En la segunda rama descendente de la isóbara (423 - 623 K) el oxígeno se encuentra quimisorbido del mismo modo. Sin embargo, por encima de 623 K se observa un cambio en la adsorción (segunda rama ascendente, Fig. 25), que podría ser debido a la ocupación de vacantes aniónicas por O^{2-} , previamente quimisorbido sobre Co^{2+} coordinativamente insaturado, que, de esta manera, pasaría a formar parte de la red del sólido.

El cambio de O_2 fisisorbido a $O_{2(ads)}^{2-}$ al aumentar la temperatura tiene lugar, probablemente, a través de la secuencia indicada por Bielánski y Haber (81) para oxígeno adsorbido sobre óxidos:



Una rápida conversión de la especie $O_2^-(ads)$ en $O^{2-}_{(ads)}$ puede explicar que el $O^-(ads)$ no haya sido detectado.

La adsorción de oxígeno sobre $LaCoO_3$ es del mismo orden o superior que la observada para óxidos simples que catalizan procesos de oxidación total (grupo B en (60)); esto podría explicar, siguiendo las conclusiones de Iwamoto et al. (60), las notables propiedades de esta perovskita para la oxidación total de CO e hidrocarburos.

VII. ADSORCIÓN DE CO SOBRE LaCoO_3

VII. 1. DATOS DE EQUILIBRIO

Las isotermas de adsorción obtenidas en el intervalo de temperaturas 113-773 K se representan en la Figura 34. La correspondiente a 113 K pertenece al tipo II de la clasificación de Brunauer, mientras que las realizadas a temperaturas superiores pertenecen al tipo I. En la Tabla 21 se dan los recubrimientos superficiales, θ , a 50 y 200 mm Hg, obtenidos tomando un valor de $16,0 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de CO. Son del mismo orden que los observados para la quimisorción de CO sobre NiO (82). Se dan, asimismo, los recubrimientos θ' , definidos como la relación entre el número de moléculas adsorbidas y un número medio de iones O^{2-} (centros de adsorción para el CO) de $6,2 \times 10^{18} \text{ iones. m}^{-2}$, calculado suponiendo igual contribución de los planos de más bajo índice de Miller (1, 0, 0), (1, 1, 0) y (1, 1, 1) en la superficie del adsorbente. En la Figura 35 se representan las isóbaras de adsorción a 50 y 200 mm Hg. Entre 113 y 195 K la adsorción es rápida, completándose una isoterma en ~ 4 h. Entre 373 y 573 K (primera rama ascendente de la isóbara) la cinética de adsorción se hace notablemente más lenta (60 h. para la realización de una isoterma), lo cual indica la existencia de una energía de activación para la adsorción. A temperaturas superiores a 648 K aparece una segunda ra

-112-

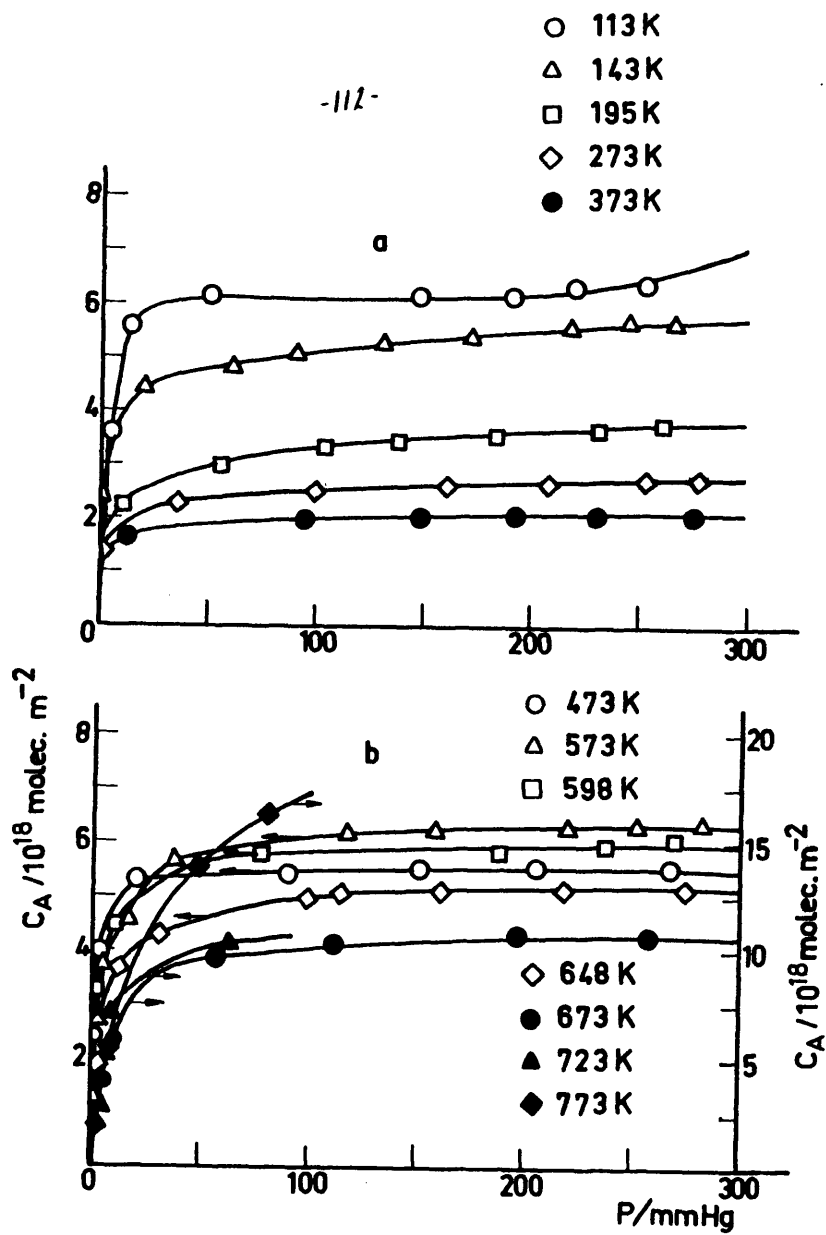


Fig. 34

T A B L A 2 1

Recubrimientos superficiales a 50 y 200 mm Hg para el sistema CO/LaCoO₃

| T/K | 113 | 143 | 195 | 273 | 373 | 473 | 573 | 598 | 648 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| θ (50 mmHg) | 0,98 | 0,75 | 0,47 | 0,38 | 0,30 | 0,86 | 0,93 | 0,87 | 0,74 |
| θ (200 mmHg) | 1,00 | 0,88 | 0,59 | 0,43 | 0,33 | 0,88 | 1,00 | 0,95 | 0,83 |
| θ' (50 mmHg) | 0,99 | 0,76 | 0,47 | 0,38 | 0,30 | 0,87 | 0,94 | 0,88 | 0,74 |
| θ' (200 mmHg) | 1,01 | 0,89 | 0,60 | 0,43 | 0,34 | 0,89 | 1,02 | 0,96 | 0,84 |

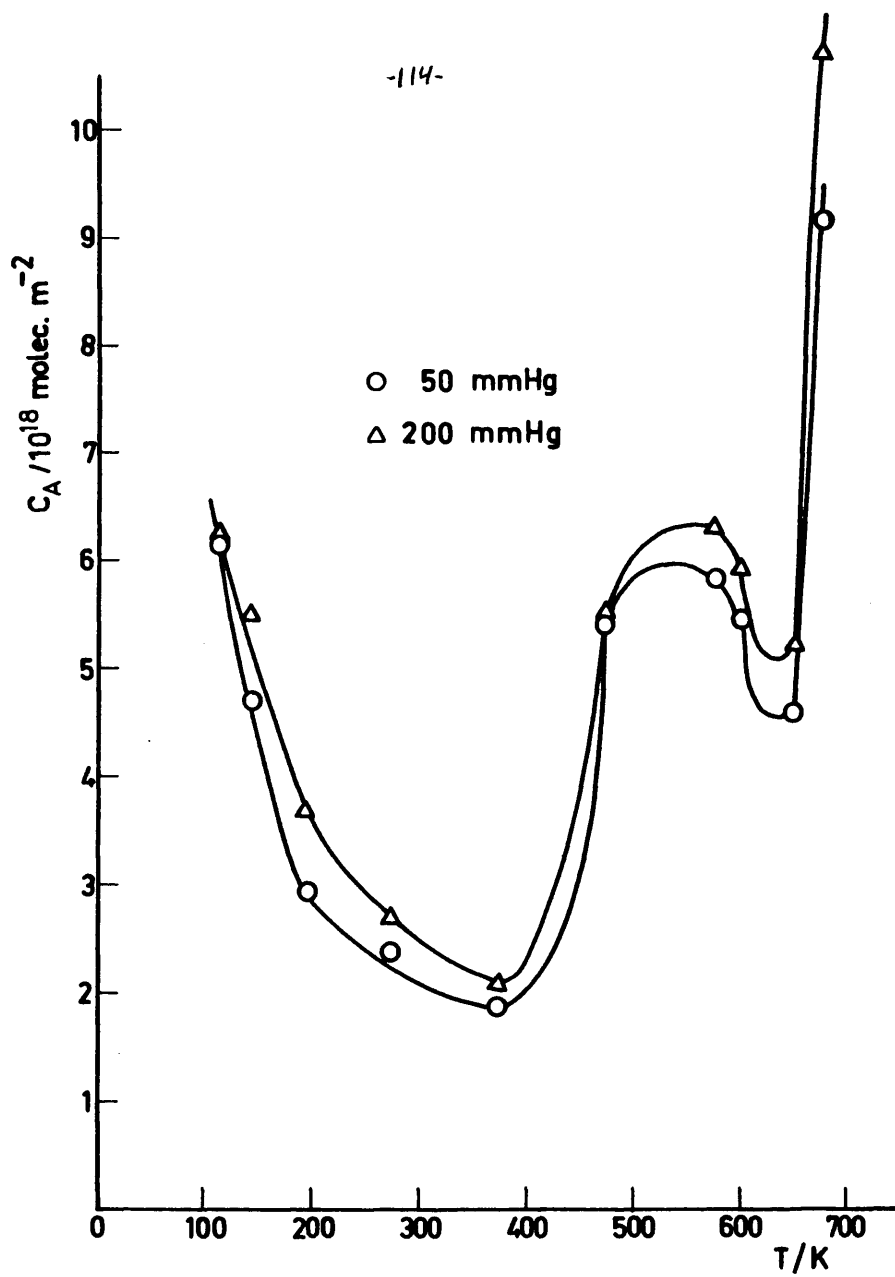


Fig. 35

ma ascendente, en la cual la velocidad de adsorción se hace extremadamente lenta y los recubrimientos llegan a ser mayores que 1. Esta situación, similar a la encontrada en este laboratorio para el sistema O_2/SrO_3 por encima de 623 K (67), revela que las interacciones CO-LaCoO₃ no se limitan a la capa superficial sino que continúan hacia el interior del sólido. En estas condiciones el CO produce una reducción de la masa que es controlada por la difusión de iones O^{2-} desde el interior hacia la superficie.

La velocidad de adsorción de CO sobre LaCoO₃ es inferior a la registrada en los sistemas CO₂/LaCoO₃ y O₂/LaCoO₃, excepto, en este último caso, en el intervalo 273-423 K de adsorción activada.

VII. 2. CALORES DE ADSORCION

Por aplicación de la ecuación (3) se calcularon los calores isostéricos de adsorción; en la primera rama de equilibrio de la isóbara (113-273 K), q decrece exponencialmente con el recubrimiento, Figura 36 a (de 16 a 5 kJ mol⁻¹ para θ entre 0,25 y 0,65), indicando heterogeneidad superficial. Estos valores son más bajos que el máximo calor de fisisorción del CO (25 kJ mol⁻¹) dado por Hayward y Trapnell (68). Se incluye, además, la curva teórica $q-\theta$ (línea discontinua) obtenida a partir del modelo de adsorción de Freundlich, por aplicación de la ecuación (16). Como puede observarse, en el intervalo de recubrimientos estudiado, los calores de adsorción experimentales son inferiores a los teóricos.

En la segunda rama de equilibrio (573-648 K) los cálculos para recubrimientos menores de 0,5 son muy imprecisos; para el intervalo $0,5 < \theta < 0,8$ el

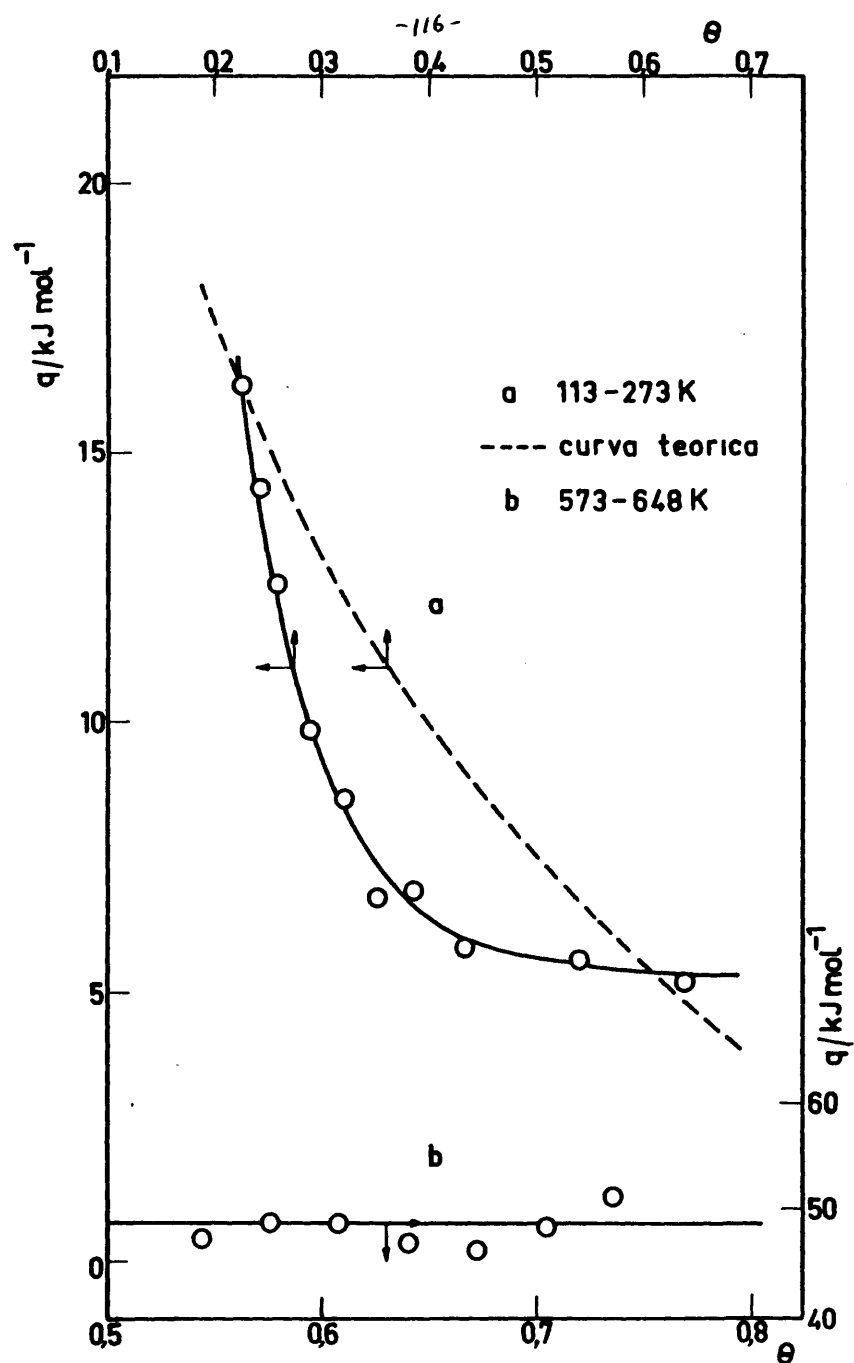


Fig. 36

calor isostérico, Figura 36b, no varía con el recubrimiento y toma un valor medio de 49 kJ mol^{-1} . La línea horizontal probablemente representa el último tramo de una curva exponencial decreciente.

VII. 3. ENTROPIA DE ADSORCION

Las entropías de adsorción experimentales y teóricas, a 234 y 623 K, se han evaluado del mismo modo que en el sistema $\text{O}_2/\text{LaCoO}_3$ (VI. 3.) utilizando los modelos móviles con dos y una rotaciones e inmóvil; se tomaron los siguientes valores para los parámetros característicos del CO: factor de simetría, $\sigma = 1$ (molécula diatómica asimétrica); frecuencia de vibración, $\nu = 6,435 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ($\bar{\nu} = 2145 \text{ cm}^{-1}$); longitud de enlace molecular, $1,128 \text{ \AA}$ (72) de donde resulta un momento de inercia $I = 1,48 \times 10^{-39} \text{ g. cm}^2$. En las Tablas 22 y 23 se dan los valores obtenidos. El significado de los símbolos ha sido dado en (VI. 3.2.).

A 234 K la entropía experimental (círculos, Fig 37) se acerca a la correspondiente a la fase gaseosa lo cual indica que la molécula de CO se encuentra adsorbida sobre la superficie del LaCoO_3 en un estado supermóvil con una vibración de baja frecuencia perpendicular a la superficie (83). Por aplicación de la ecuación (10) y tomando un valor medio de $72,1 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el exceso de entropía se encontró un valor para esta frecuencia de $2,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. La entropía experimental a 623 K toma valores similares a los predichos por el modelo móvil con dos rotaciones indicando que en este caso el CO está más fuertemente unido a la superficie. El enlace CO-LaCoO_3 es, en todo caso, lábil lo cual puede explicar las propiedades catalíticas del LaCoO_3 para oxidación total y su capacidad para for-

T A B L A 2 2

Entropías de adsorción, en $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, para el sistema CO/LaCoO_3 , a 234 K, calculadas a partir de los modelos teóricos

| θ | $\overline{S}_{a,t}$ | \overline{S}_r (1 rot) | \overline{S}_r (2 rot) | \overline{S}_v | $\overline{S}_{a, \text{total}}$ (1 rot) | $\overline{S}_{a, \text{total}}$ (2 rot) |
|----------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|---|---|
| 0,50 | 70,65 | 17,92 | 45,35 | $2,19 \times 10^{-4}$ | 92,84 | 124,34 |
| 0,55 | 69,86 | | | | 92,05 | 123,55 |
| 0,60 | 69,13 | | | | 91,32 | 122,86 |
| 0,65 | 68,47 | | | | 90,66 | 122,16 |
| 0,70 | 67,85 | | | | 90,04 | 121,54 |
| 0,75 | 67,28 | | | | 89,47 | 120,97 |
| 0,80 | 67,74 | | | | 88,93 | 120,43 |
| 0,85 | 66,24 | | | | 88,43 | 119,93 |

Significado de símbolos en (VI.3.2.)

T A B L A 2 3

Entropías de adsorción, en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$, para el sistema CO/LaCoO_3 , a 623 K, calculadas a partir de los modelos teóricos

| θ | $\overline{S}_{a,c}$ | $\overline{S}_{2a,t}$ | \overline{S}_r (1 rot) | \overline{S}_r (2 rot) | \overline{S}_v | $\overline{S}_{a, \text{total}}$ (1 rot) | $\overline{S}_{a, \text{total}}$ (2 rot) |
|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|---|---|
| 0,20 | 11,53 | 70,12 | 21,99 | 53,49 | 0,205 | 88,04 | 115,47 |
| 0,25 | 9,13 | 68,27 | | | | 86,18 | 113,62 |
| 0,30 | 7,04 | 66,75 | | | | 84,67 | 121,10 |
| 0,35 | 5,15 | 65,47 | | | | 83,39 | 110,82 |
| 0,40 | 3,37 | 64,36 | | | | 82,28 | 109,71 |

Significado de símbolos en (VI.3.2.)

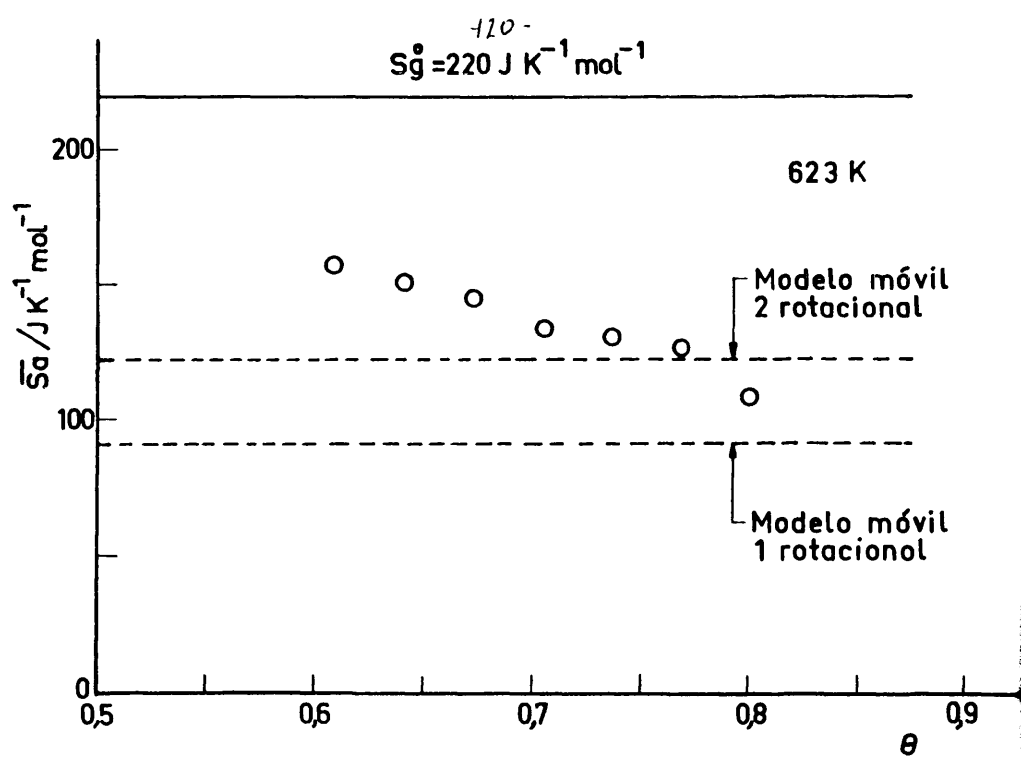


Fig. 37

-111-

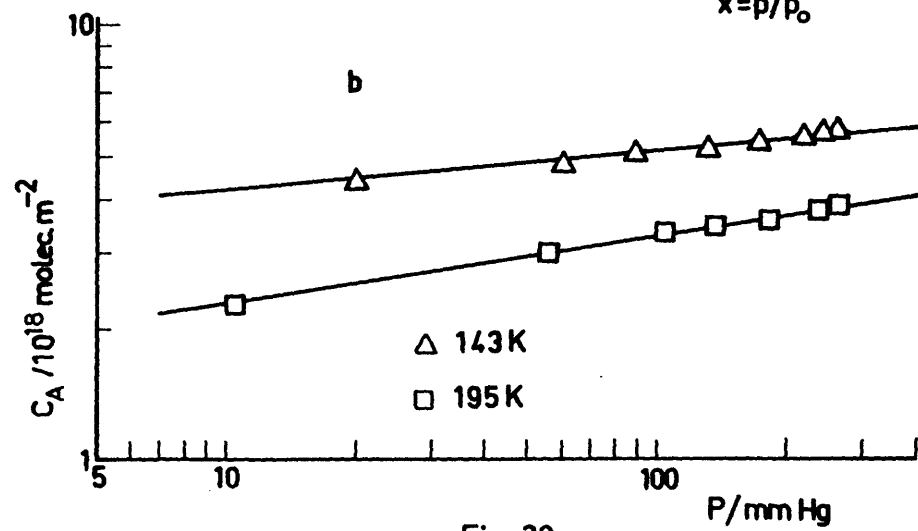
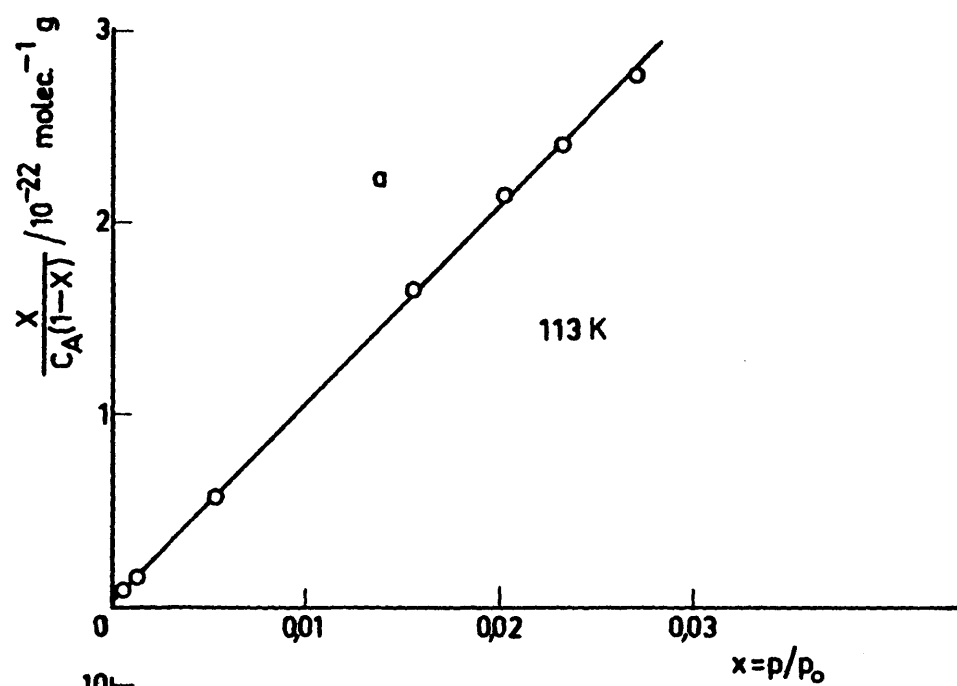


Fig. 38

T A B L A 24

Parámetros BET para la adsorción de CO sobre LaCoO_3 a 113 K

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| C | 3706,4 |
| $C_M/\text{molec. g}^{-1}$ | $9,7 \times 10^{19}$ |
| X_M | 0,50 |
| $S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 15,5 |
| $q/\text{kJ. mol}^{-1}$ | 13,7 |

Significado de símbolos en (VI. 4. 1.)

T A B L A 25

Parámetros de Freundlich para la adsorción de CO sobre LaCoO_3

| T/K | n | $c/10^{18}$ molec. m^{-2} | $q_m = nRT/$ kJ. mol^{-1} |
|-----|------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 143 | 9,87 | 3,22 | 11,73 |
| 195 | 6,15 | 1,54 | 9,97 |
| | | | $\bar{q} = 10,85$ |

Significado de símbolos en (VI. 4. 2.)

mar especies intermedias que pueden ser fácilmente desorbidas.

VII. 4. MODELOS DE ADSORCION

La isoterma a 113 K se ajusta a la ecuación BET de adsorción en multicapas como se muestra en la Figura 38a. En la Tabla 24 se dan los parámetros BET; a partir de la monocapa, C_M , se obtuvo una superficie específica ($15,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) igual a la obtenida por adsorción física de nitrógeno a 77 K.

Las isotermas a 143 y 195 K, a cuyas temperaturas el calor isostérico de adsorción disminuye exponencialmente con el recubrimiento (Fig. 36 a), obedecen a la ecuación (17) de Freundlich como puede observarse en la Figura 38b. En la Tabla 25 se dan los parámetros obtenidos. El valor medio del calor de adsorción para un recubrimiento de 0,37, dado por la ecuación (18) es de $10,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

VII. 5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El espectro de fondo del LaCoO_3 estudiado por Couzi y Huong (84) presenta bandas en la región de bajas frecuencias ($100\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$). La adsorción de CO a 298 K produce bandas a 1495, 1450, 1175, 1110, 1070 y 850 cm^{-1} (Fig 39 B) de pequeña identidad debido al color oscuro de la muestra que da lugar a una baja transmitancia a la radiación infrarroja. Estas bandas se eliminan parcialmente por desgasificación durante 1 hora a 298 K (C) y totalmente por desgasificación a 423 K (D). La adsorción de CO a 423 y 573 K produce bandas a las mismas frecuencias que a 298 K pero su eliminación requiere temperaturas más elevadas (573 K).

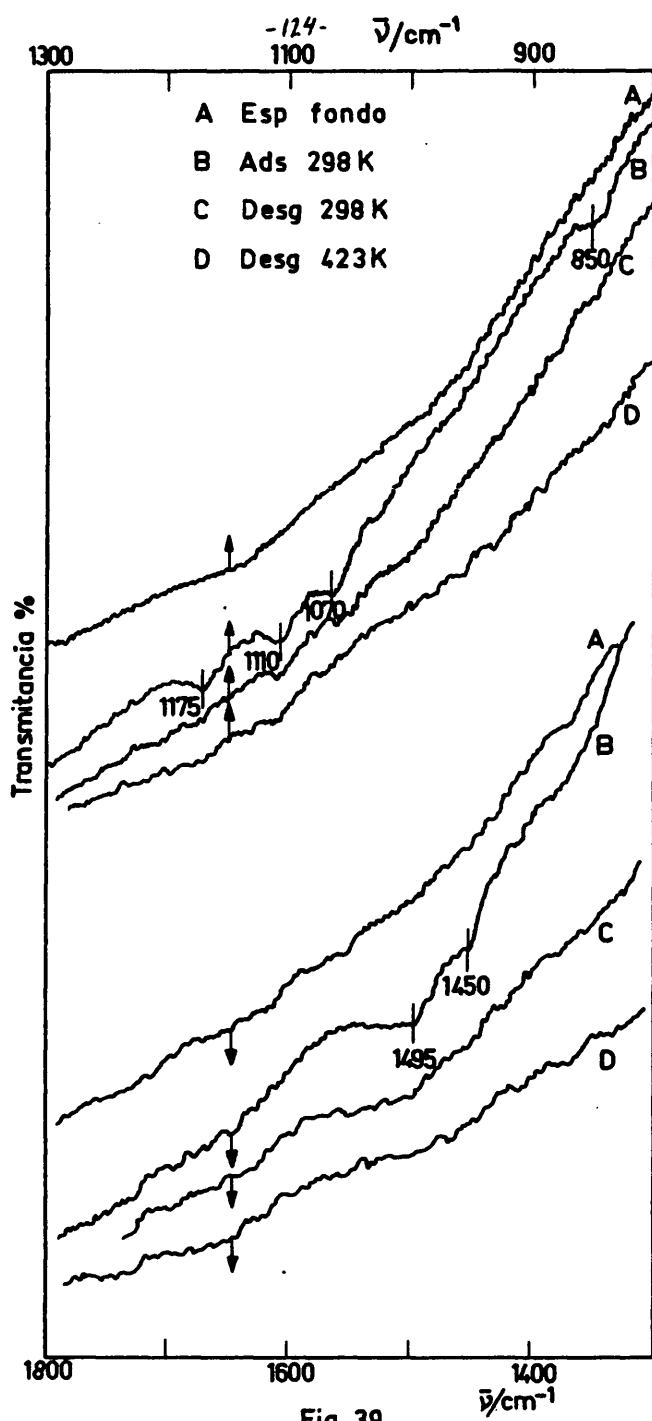


Fig. 39

La presencia de una banda en la región de 1000 cm^{-1} descarta la formación de iones carboxilato o de iones CO_3^{2-} libres (85). Asimismo, se excluye la formación de iones bicarbonato HCO_3^- puesto que no se han encontrado bandas de grupos OH^- en la región $3500 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 1495 y 1175 cm^{-1} se pueden asignar a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de un carbonato bidentado. Las situadas a 1070 y 850 cm^{-1} son debidas a vibraciones de tensión y a vibraciones del átomo de carbono fuera del plano del grupo de la misma especie carbonato, respectivamente (85).

Hertl y Farrauto (86) encontraron, tras adsorber CO sobre una mezcla $\text{CuO-CuCr}_2\text{O}_4$, una banda a 1150 cm^{-1} atribuida a un carbonato bidentado, situada muy próxima a la encontrada en este trabajo a 1175 cm^{-1} . Estos autores encuentran también especies carbonilo producidas por interacción de CO con los átomos metálicos. Asimismo, se ha observado formación de carbonatos bidentados después de la adsorción de CO sobre óxidos simples, por ejemplo, óxido de cobalto (87), $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (88) y MgO (89).

VII. 6. COADSORCION

En las Figuras 40 y 41 se representan las isotermas de coadsorción $\text{CO-O}_2\text{-CO}_2$ sobre LaCoO_3 a 298 K . En la Tabla 26 se dan datos de adsorción y recubrimientos a 200 mm Hg . En estos experimentos, la adsorción de CO medida sobre la superficie limpia es más alta que la dada por la isóbara de adsorción, (Fig. 35), a la misma temperatura. Previamente a la realización de las isotermas de adsorción, (Fig. 34), se sometió el LaCoO_3 a un tratamiento de reducción en CO a 823 K durante 24 horas (III.2.3) que produce vacantes de oxígeno sobre la

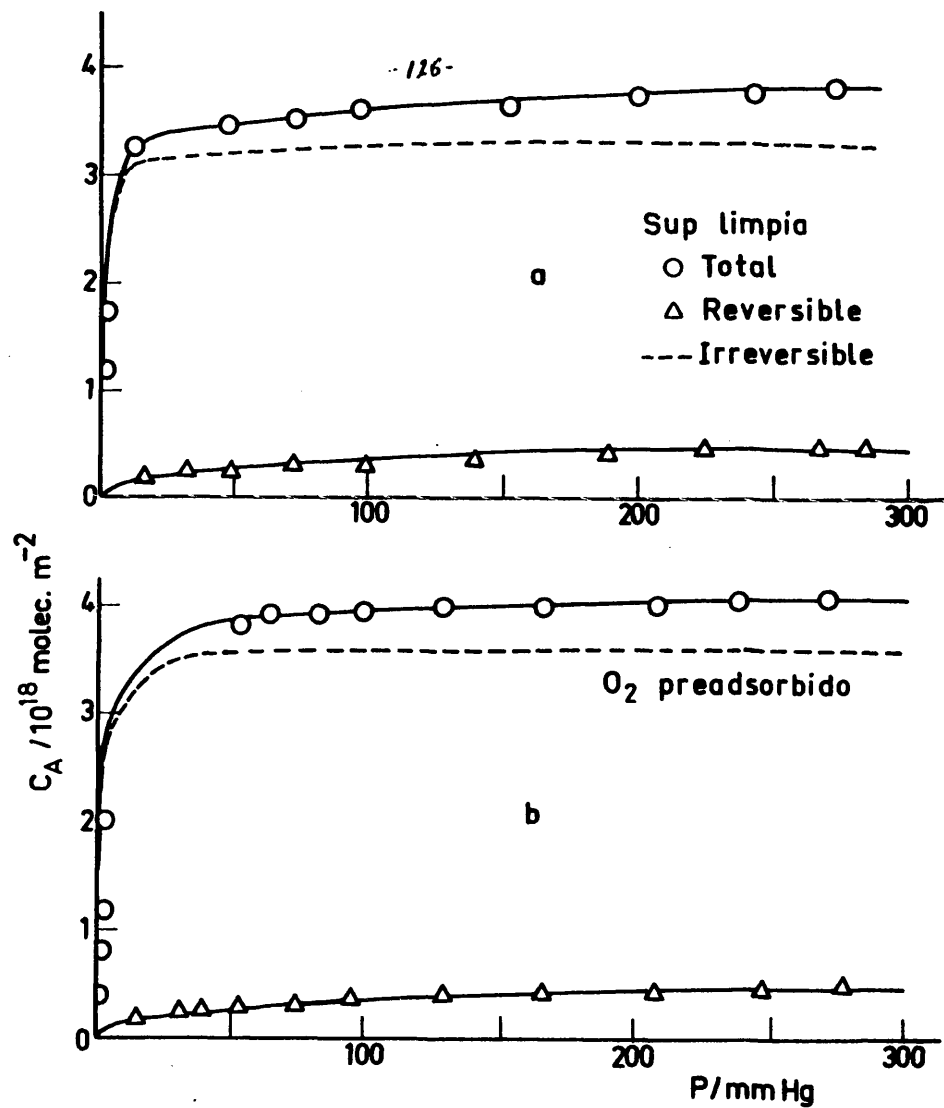


Fig. 40

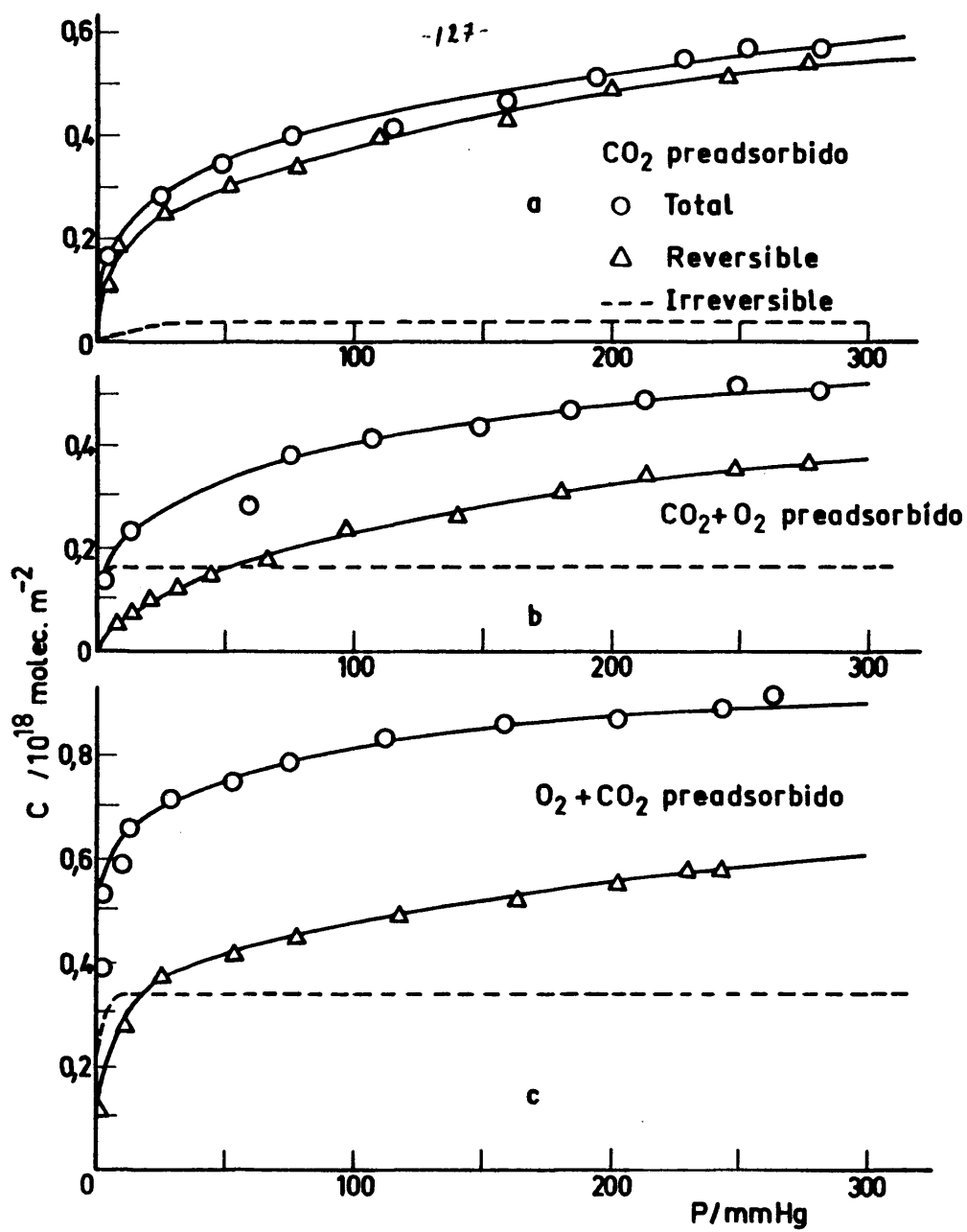


Fig. 41

T A B L A 2 6

Adsorción de CO (C_A) a 298 K y 200 mm Hg sobre una superficie limpia de LaCoO_3 y sobre una superficie con O_2 y/o CO_2 preadsorbido. Se tomó un valor de $16,0 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de CO

| Condiciones | Irreversible | | Reversible | | Total | |
|------------------------------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| | $C_A/10^{18}$ | θ | $C_A/10^{18}$ | θ | $C_A/10^{18}$ | θ |
| | molec m^{-2} | | molec m^{-2} | | molec m^{-2} | |
| Superf. limpia | 3,32 | 0,53 | 0,41 | 0,06 | 3,73 | 0,60 |
| O_2 preads. | 3,58 | 0,57 | 0,44 | 0,07 | 4,02 | 0,64 |
| CO_2 preads. | 0,04 | 0,01 | 0,48 | 0,07 | 0,52 | 0,08 |
| $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ preads. | 0,16 | 0,03 | 0,32 | 0,05 | 0,48 | 0,08 |
| $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ preads. | 0,34 | 0,05 | 0,53 | 0,08 | 0,87 | 0,14 |

superficie del adsorbente. Por otra parte, los datos de espectroscopía infrarroja muestran que los iones oxígeno son los centros de adsorción para el CO. Por tanto la diferencia en la adsorción de CO, anteriormente mencionada, se debe a que el LaCoO_3 reducido posee menos centros que el adsorbente no reducido utilizado en coadsorción.

El CO irreversiblemente adsorbido sobre una superficie limpia representa el 89 % de la adsorción total y debe corresponder a quimisorción. La adsorción de CO sobre una superficie con O_2 preadsorbido es prácticamente igual a la observada sobre una superficie limpia. Este resultado, similar al encontrado en los experimentos de coadsorción CO_2 - O_2 (VIII 6.), sugiere que la adsorción de CO y O_2 sobre LaCoO_3 es no competitiva, es decir, ambas moléculas se adsorben sobre centros diferentes.

La adsorción irreversible de CO sobre una superficie con CO_2 preadsorbido, a 200 mm Hg, equivale al 1,2 % de la cantidad irreversiblemente adsorbida sobre una superficie limpia. Este notable decrecimiento indica una fuerte competición entre las moléculas de CO y CO_2 por el mismo centro. La adsorción irreversible de CO sobre una superficie con $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ u $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ preadsorbidos es más alta que la medida sobre una superficie con CO_2 preadsorbido y equivale al 4,8 y 10,2 %, respectivamente, de la adsorción irreversible sobre una superficie limpia. Estos resultados confirman la fuerte competición, antes mencionada, entre el CO y CO_2 así como el carácter no competitivo de la adsorción de CO y O_2 .

Resultados similares han sido dados por otros autores. Brau y Claudel (90) encontraron que la preadsorción de CO_2 a 523 K sobre el óxido $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_{2+y}$ provoca un fuerte decrecimiento en la adsorción subsiguiente de CO; estos autores observaron la formación de especies carbonato por adsorción de CO_2 sobre los

mismos sitios (iones O^{2-}) sobre los que tiene lugar la adsorción de CO. La preadsorción de CO_2 sobre NiO a temperatura ambiente (91) impide la adsorción de CO. Asimismo, se observó igual cantidad adsorbida sobre una superficie limpia de NiO dopado con Ga, a 303 K, y sobre una superficie con O_2 preadsorbido

Las isotermas de adsorción de CO sobre una superficie limpia y sobre una superficie con O_2 preadsorbido, Figura 40, en las que la adsorción irreversible (quimisorción) es notablemente más alta que la adsorción reversible, muestran una pendiente moderada a presiones superiores a 50 mm Hg. Sin embargo, las correspondientes a la adsorción de CO sobre una superficie con CO_2 , $CO_2 + O_2$ u $O_2 + CO_2$ preadsorbidos (Fig. 41) muestran en su parte final una pendiente mucho más pronunciada debido al decrecimiento de la adsorción irreversible de CO y, por tanto, a la mayor participación de adsorción física (reversible) en la adsorción total (Tabla 26).

En los diferentes casos estudiados, la adsorción de CO cambia por un factor de 90 mientras que la adsorción reversible lo hace por un factor de 1.6. Esto está de acuerdo con el carácter de quimisorción de la parte irreversible y de fisisorción (insensible a la naturaleza del gas preadsorbido) de la parte reversible.

De forma similar al comportamiento del sistema CO/NiO, estudiado por Gravelle y Teichner (91), el CO reversiblemente adsorbido sobre $LaCoO_3$ aumenta con la presión mientras que la parte irreversible es constante por encima de 20-50 mm Hg (Figuras 40 y 41). Esto parece indicar que a estas presiones el proceso de quimisorción finaliza y comienza la fisisorción de CO.

VII. 7. ESPECIES ADSORBIDAS

El CO se adsorbe sobre la superficie del LaCoO_3 de dos formas diferentes. Los calores isostéricos y las entropías de adsorción indican que entre 113 y 273 K tiene lugar adsorción física y la molécula de CO se encuentra en un estado supermóvil. A 298 K ocurre fisisorción (adsorción reversible) y quimisorción (adsorción irreversible). El enlace lábil del CO con la superficie, en la fracción reversible, se produce probablemente por interacciones superficiales ión-dipolo, similares a las observadas por Amberg y Seanor (92) en la adsorción de CO sobre ZnO, entre el extremo positivo (átomo de C) de la molécula de CO y los iones oxígeno cargados negativamente del LaCoO_3 . Entre 573 y 648 K la especie quimisorbida posee movilidad traslacional en dos dimensiones.

Los datos de coadsorción indican que el CO y el CO_2 se adsorben sobre el mismo centro mientras que el oxígeno se adsorbe sobre centros de diferente naturaleza. Los datos de espectroscopía infrarroja muestran que la adsorción de CO sobre LaCoO_3 a 298, 423 y 573 K da lugar a la formación de especies carbonato, de forma similar a la adsorción de este gas sobre óxidos simples de metales de transición (82, 86-88, 90, 93). Por tanto los centros activos para CO y CO_2 deben ser iones O^{2-} superficiales. El que no se hayan detectado bandas en la zona de 2000 cm^{-1} y la preadsorción de oxígeno no tenga ningún efecto en la adsorción subsiguiente de CO indican que no se forman especies carbonilo.

Como sucede en el NiO (91), en el LaCoO_3 los centros de adsorción para el oxígeno son los iones metálicos (Co^{3+} o La^{3+}).

Los resultados descritos en (V. 3.1) muestran que el LaCoO_3 no es catalíticamente activo para la oxidación de CO a temperaturas inferiores a 373 K.

Esto sugiere que el CO o el O₂ a 298 K se encuentran muy débilmente quimisorbidos ya que, de acuerdo con George et al. (66), la oxidación catalítica de CO sobre LaCoO₃ ocurre entre las especies adsorbidas.

VIII. ADSORCIÓN DE CO_2 SOBRE LaCoO_3

VIII. 1. DATOS DE EQUILIBRIO

En la Figura 42 se presentan datos de equilibrio de adsorción de CO_2 sobre LaCoO_3 obtenidos en el intervalo de temperaturas 195-673 K. Las isoter^{mas} pertenecen al tipo I o II de la clasificación de Brunauer. Entre 373 y 623 K, la cinética de adsorción es lenta (50 h. para la realización de un experimento). Sin embargo, en los intervalos 195-273 K y 623-673 K se observó una velocidad de adsorción alta. En este sistema la adsorción es, en general, más rápida que la observada para el O_2 y el CO.

En la Tabla 27 se dan los recubrimientos superficiales, θ , a 50 y 200 mm Hg, obtenidos tomando un valor de $17,0 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de CO_2 . Son del mismo orden que los encontrados en los sistemas $\text{CO}_2/\text{SC}_2\text{O}_3$ (67), $\text{CO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (94) y CO_2/NiO (95) y mayores que los observados para $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CO}_2/\text{Eu}_2\text{O}_3$ (96). Las cantidades adsorbidas son superiores a media monocapa; a 195 K se produce adsorción en multicapas. Se dan, asimismo, los recubrimientos θ' definidos como la relación entre el número de moléculas adsorbidas y un número medio de iones O^{2-} de $6,2 \times 10^{18} \text{ iones.m}^{-2}$, en la superficie del adsorbente, calculado según el criterio utilizado para O_2 (VI. 1) y CO (VII. 1). Como puede observarse θ y θ' son muy similares.

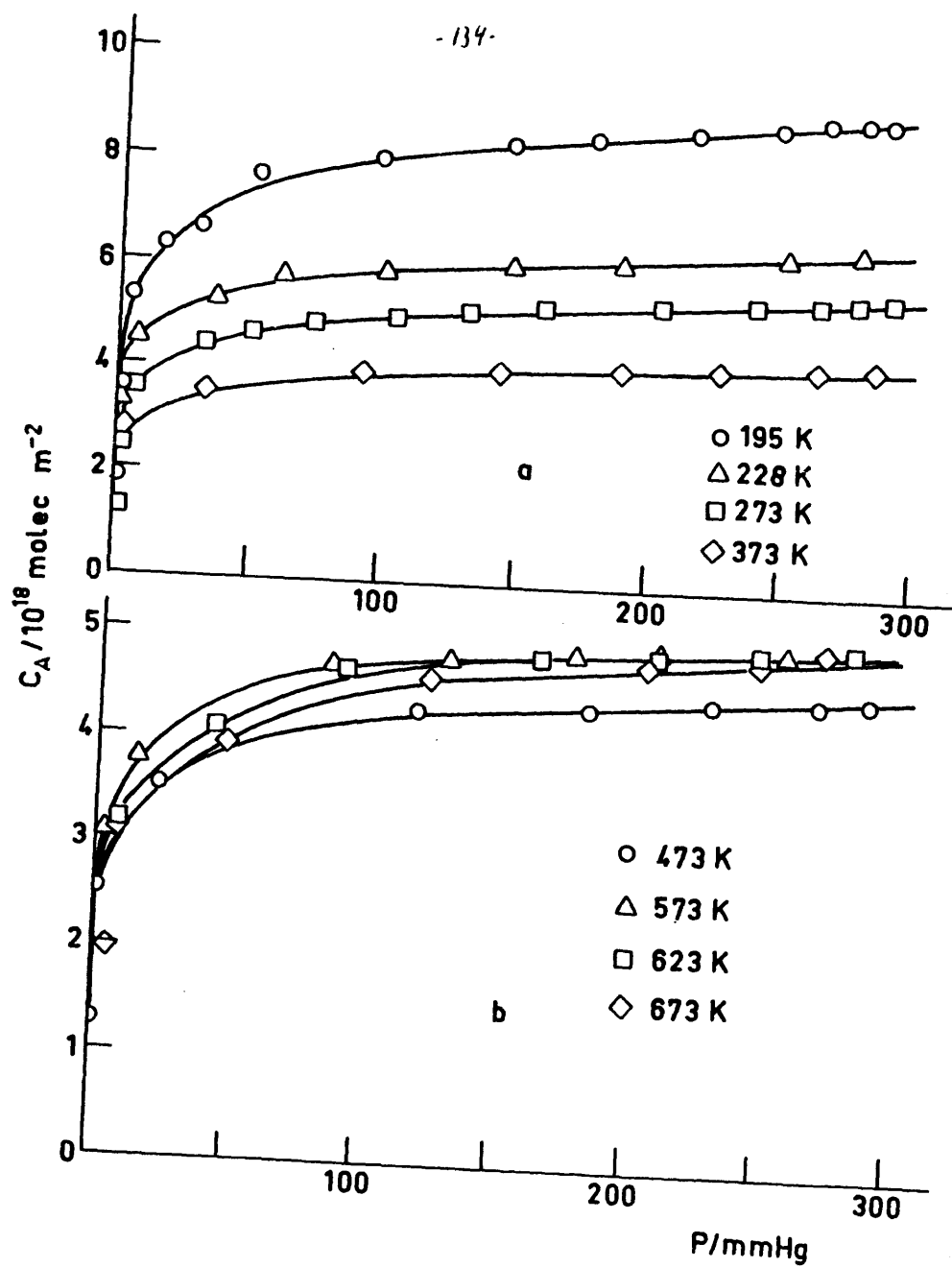


Fig. 42

-135-

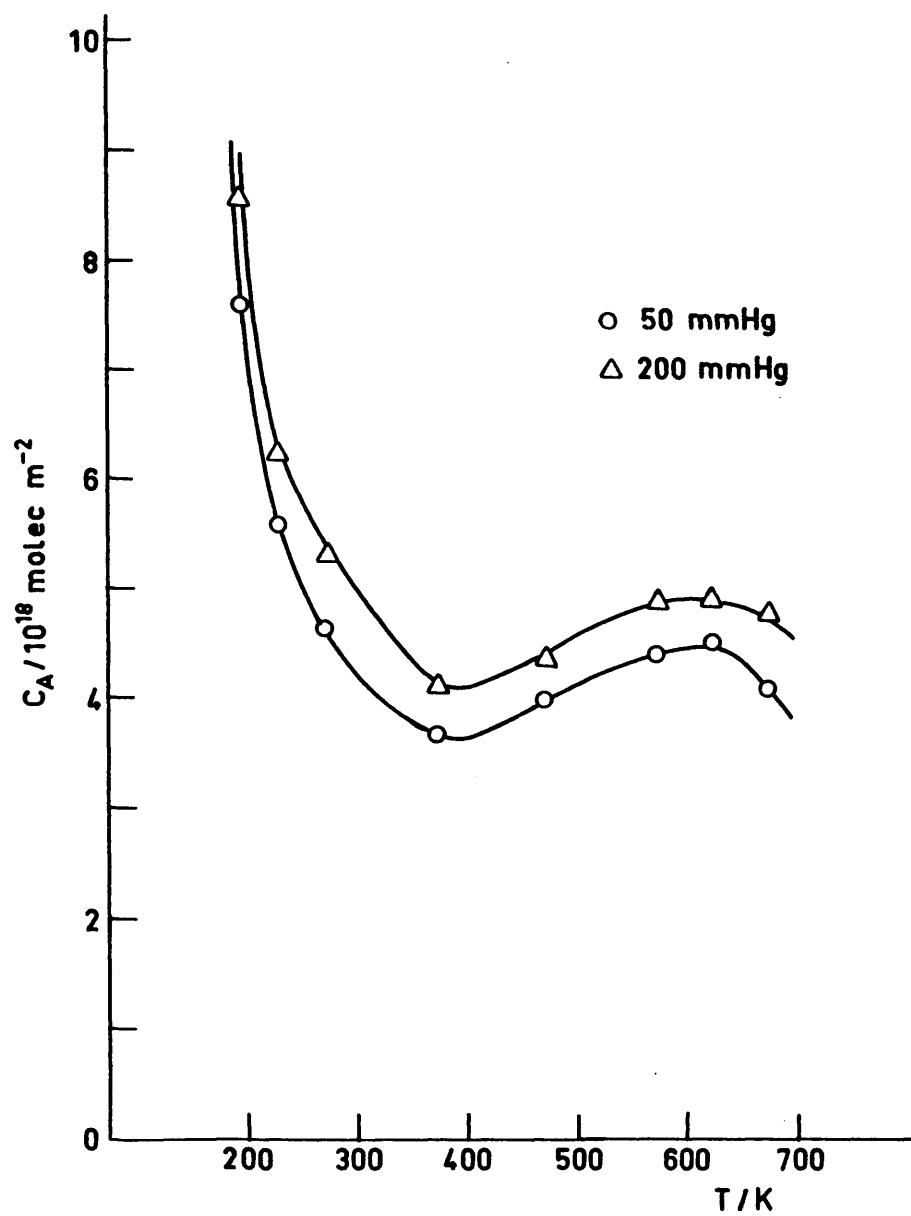


Fig. 43

T A B L A 2 7

Recubrimientos superficiales a 50 y 200 mm Hg para el sistema $\text{CO}_2/\text{LaCoO}_3$

| T, K | 195 | 228 | 273 | 373 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| θ (50 mm Hg) | 1, 28 | 0, 94 | 0, 78 | 0, 62 |
| θ (200 mmHg) | 1, 46 | 1, 06 | 0, 90 | 0, 70 |
| θ' (50 mm Hg) | 1, 22 | 0, 90 | 0, 74 | 0, 59 |
| θ' (200 mm Hg) | 0, 24 | 1, 17 | 0, 86 | 0, 67 |
| | | | | |
| T, K | 473 | 573 | 623 | 673 |
| θ (50 mm Hg) | 0, 67 | 0, 75 | 0, 76 | 0, 70 |
| θ (200 mm Hg) | 0, 75 | 0, 82 | 0, 83 | 0, 81 |
| θ' (50 mm Hg) | 0, 64 | 0, 71 | 0, 72 | 0, 67 |
| θ' (200 mm Hg) | 0, 71 | 0, 78 | 0, 79 | 0, 77 |

En la Figura 43 se representan las isóbaras de adsorción a 50 y 200 mm Hg. Presentan una rama ascendente que indica la presencia de una energía de activación a temperaturas moderadas (373-573 K). Por el contrario, no se detectó adsorción activada de CO_2 , en este laboratorio, utilizando Sc_2O_3 como adsorbente (67).

VIII. 2. CALORES DE ADSORCION

Mediante la ecuación (3) se calcularon los calores isostéricos de adsor

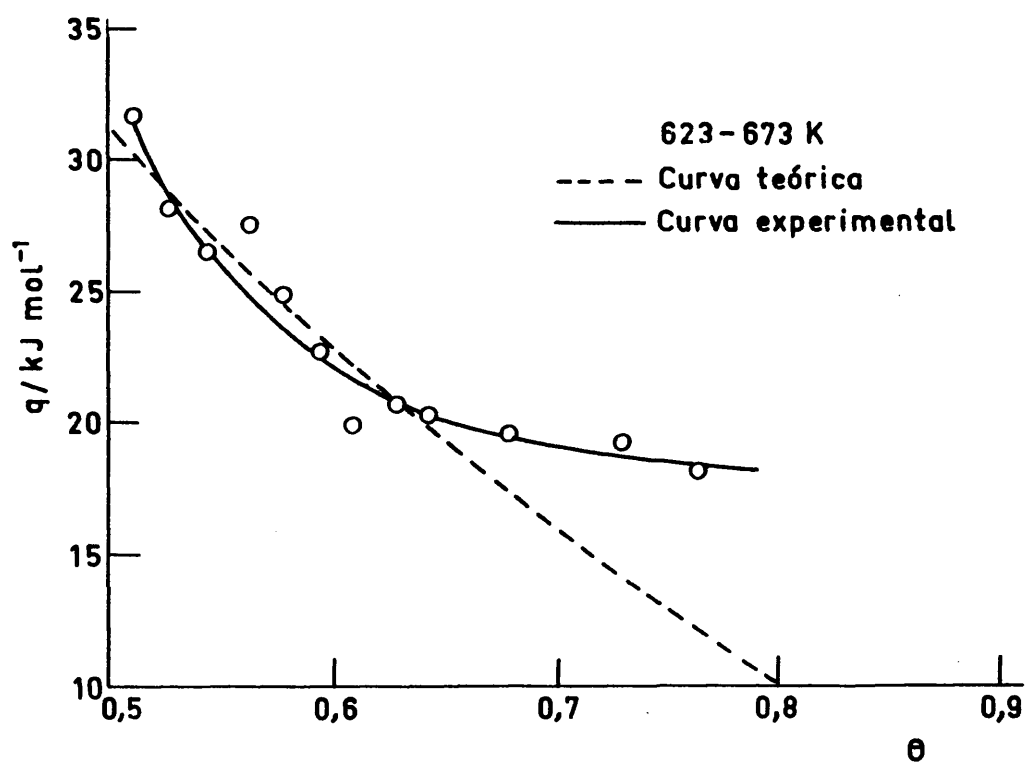


Fig. 44

ción en las ramas de equilibrio de la isóbara. Sólo se utilizaron recubrimientos altos ya que por debajo de 0,5 las lecturas son imprecisas. A temperaturas bajas (195-373 K), q se mantiene constante con el recubrimiento (valor medio, $18,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) e inferior al valor máximo del calor de adsorción física de CO_2 (38 kJ mol^{-1}) (68). Esta constancia podría ser indicativa de un comportamiento de Langmuir ya que se cumplen otros presupuestos de este modelo (ajuste satisfactorio de las isothermas, constancia de la cantidad adsorbida en monocapa, disminución exponencial de la constante de adsorción con la temperatura). Sin embargo, el análisis de entropías indica que la adsorción es deslocalizada. En este sistema, el CO_2 interacciona muy débilmente con el adsorbente de forma que, en este rango de temperaturas, el comportamiento del LaCoO_3 es semejante al de una superficie homogénea.

La disminución exponencial del calor de adsorción con el recubrimiento entre 623 y 673 K (círculos, Fig. 44) sugiere una fuerte heterogeneidad superficial del óxido. La curva teórica $q-\theta$ (línea discontinua) obtenida por aplicación de la ecuación (16), utilizando un valor medio de q_m de $45,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tabla 30), se mantiene muy próxima a los valores experimentales hasta un recubrimiento de 0,65. Se debe tener en cuenta que la ley exponencial de decrecimiento de q con θ sólo es aplicable a recubrimientos medios.

VIII. 3. ENTROPIA DE ADSORCION

Las entropías experimentales y teóricas para el CO_2 adsorbido se han calculado utilizando la sistemática seguida anteriormente para el O_2 (VI. 3.) y CO (VII. 3.) . Se tomaron los siguientes valores para los parámetros caracte-

T A B L A 2 8

Entropías de adsorción, en $\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$, para el sistema $\text{CO}_2/\text{LaCoO}_3$, a 251 K, calculadas a partir de los modelos teóricos

| θ | $\overline{S}_{2a,t}$ | $\overline{S}_{(1 \text{ rot})}$ | \overline{S}_r (2 rot) | \overline{S}_v | $\overline{S}_{a, \text{ total}}$ (1 rot) | $\overline{S}_{a, \text{ total}}$ (2 rot) |
|----------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------|--|--|
| 0,50 | 67,3 | 63,7 | 34,3 | 1,9 | 103,6 | 137,9 |
| 0,55 | 66,5 | | | | 102,8 | 137,1 |
| 0,60 | 65,8 | | | | 102,0 | 136,4 |
| 0,65 | 65,1 | | | | 101,4 | 135,8 |
| 0,70 | 64,6 | | | | 100,8 | 135,1 |
| 0,75 | 64,0 | | | | 100,2 | 134,6 |
| 0,80 | 63,4 | | | | 99,7 | 134,0 |
| 0,85 | 62,9 | | | | 99,2 | 133,5 |
| 0,90 | 62,5 | | | | 98,7 | 133,0 |

Significado de símbolos en (VI.3.2.)

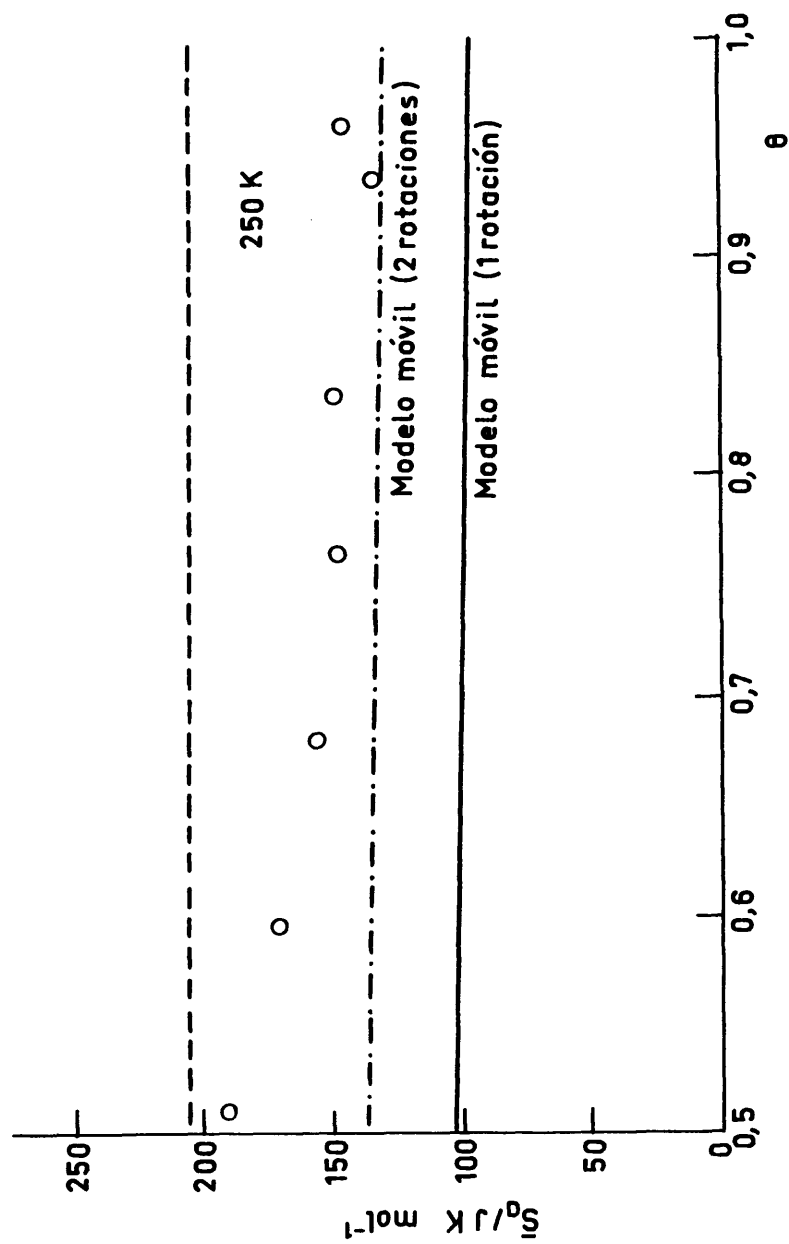


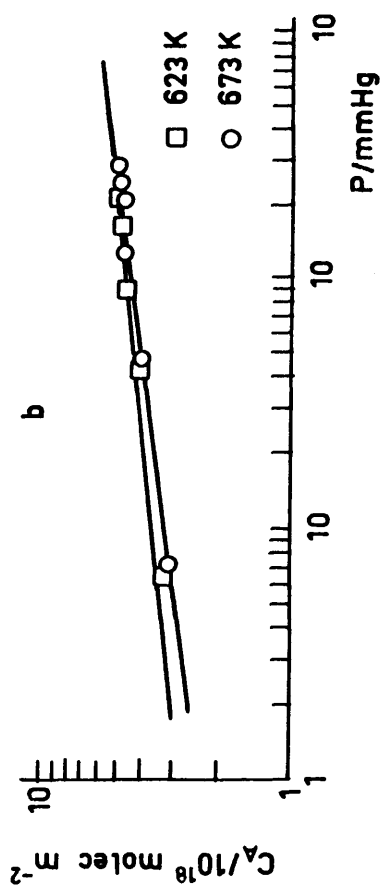
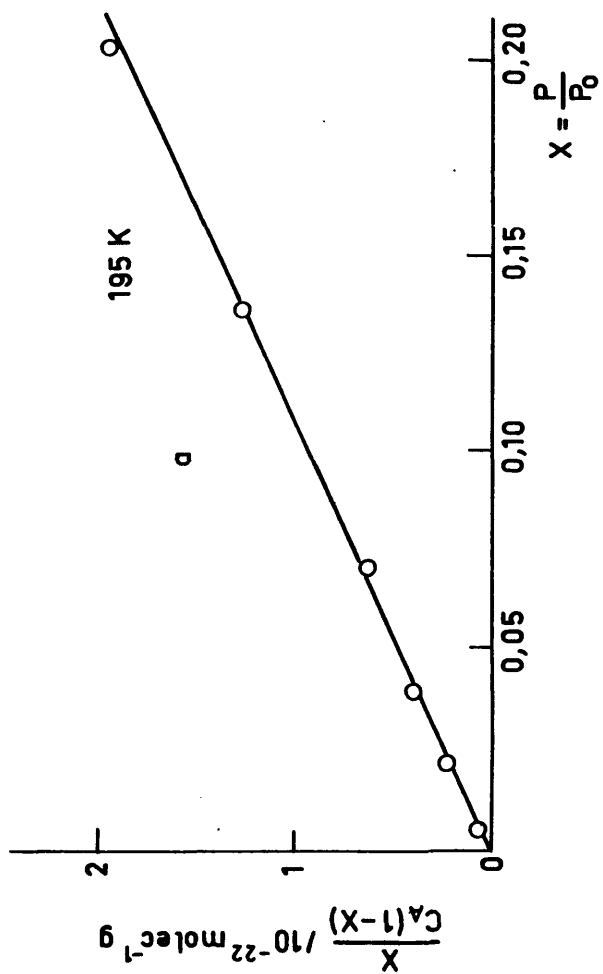
Fig. 45

rísticos del CO_2 : Factor de simetría, $\sigma=2$ (molécula poliatómica simétrica); frecuencias de vibración, 6,97; 3,92; 1,98 y $1,98 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$; momento de inercia $I_x = I_z = 7,32 \times 10^{-39} \text{ g. cm}^2$; área superficial por molécula en una monocapa completa, $17,0 \text{ Å}^2$. En la Tabla 28 se dan las entropías diferenciales molares de traslación, vibración, rotación y totales calculadas a 251 K. La entropía experimental (círculos, Fig 45) es mayor que la prevista por el modelo móvil con dos rotaciones, para recubrimientos comprendidos entre 0,5 y 1. Este exceso de entropía, como se dijo para el CO (VII. 3), se atribuye a un estado supermóvil de la molécula de CO_2 (83) con una vibración perpendicular a la superficie para la cual, mediante la ecuación (10), se encontró una frecuencia de $4,2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

VIII. 4. MODELOS DE ADSORCION

La isoterma a 195 K (temperatura de sublimación del adsorbato) se ajusta satisfactoriamente a la ecuación BET, como se muestra en la Figura 46a. En la Tabla 29 se dan los parámetros BET; a partir de la adsorción correspondiente a la monocapa, se calculó una superficie específica ($18,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) superior a la obtenida por adsorción física de nitrógeno a 77 K ($15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Las isotermas a 623-673 K, para las que el calor isostérico de adsorción disminuye exponencialmente con el recubrimiento, obedecen al modelo de Freundlich (VI. 4. 2.). En la Figura 46b se muestran las transformadas lineales, según la ecuación (17), y en la Tabla 30 se dan los parámetros característicos obtenidos. A partir de la adsorción correspondiente a la monocapa, definida por el punto de corte de las transformadas lineales (Fig. 46 b), a una presión de 785 mm Hg y tomando una sección transversal para la molécula de CO_2 de $17,0 \text{ Å}^2$, se calculó



una superficie específica para el LaCoO_3 muy cercana (97%) a la obtenida a partir de la adsorción física de N_2 a 77 K (método BET).

TABLA 29

Parámetros BET para la adsorción de CO_2 sobre LaCoO_3 a 195 K.

| | |
|-------------------------------|-----------------------|
| C | 577,6 |
| $C_M/\text{molec. g}^{-1}$ | $1,08 \times 10^{20}$ |
| X_M | 0,04 |
| $S/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | 18,4 |
| $q/\text{kJ mol}^{-1}$ | 35,4 |

Significado de símbolos en (VI. 4. 1.)

TABLA 30

Parámetros de Freundlich para la adsorción de CO_2 sobre LaCoO_3

| T/K | n | $c/10^{18} \text{ molec m}^{-2}$ | $qm=nRT/\text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----|------|----------------------------------|-----------------------------|
| 623 | 9,06 | 2,74 | 46,9 |
| 673 | 7,72 | 2,41 | 43,2 |

Significado de símbolos en (VI 4. 2) $\bar{q}_m = 45,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$

VIII. 5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La adsorción de CO_2 a 423, 573 y 773 K produce bandas a 1770, 1635, 1465, 1355, 1105, 1060 y 850 cm^{-1} (Fig. 47). Por razones similares a las dadas

en (VII.5) se excluye la formación de especies carboxilato y bicarbonato. Las bandas a 1465 y 1355 cm^{-1} , producidas por el desdoblamiento de la banda doblemente degenerada a 1440 cm^{-1} del ión CO_3^{2-} libre, se pueden asignar a modos de tensión simétrico y asimétrico de una especie carbonato. Este desdoblamiento de sólo 110 cm^{-1} indica la formación de un carbonato monodentado. Un carbonato bidentado produciría una banda en la región de 1200 cm^{-1} que no se detectó en el intervalo de temperaturas estudiado. La banda a 1635 cm^{-1} se puede atribuir, también, según Morterra et al. (97), a un carbonato monodentado. Las bandas a 1060 y 850 cm^{-1} son debidas a vibraciones de tensión y a vibraciones del átomo de carbono fuera del plano del grupo, de la especie carbonato, respectivamente. Por analogía con el sistema CO_2/NiO (98), la banda a 1770 cm^{-1} puede asignarse a la formación simultánea de un carbonato orgánico.

La presencia de un carbonato monodentado viene apoyada por la similitud de las bandas citadas con las encontradas para esta especie en $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99) (1460 , 1360 , 1075 y 850 cm^{-1}), en el sistema $\text{CO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (94) y en complejos de Co^{3+} como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]^-$ (1453 , 1373 , 1070 y 850 cm^{-1}) (85). Por otra parte los altos recubrimientos observados en la adsorción de CO_2 sobre LaCoO_3 favorecen la formación de la especie monodentada (94).

Después de adsorber CO_2 a temperatura ambiente sólo se observaron bandas a frecuencias bajas (1110 , 1070 y 840 cm^{-1}) que son eliminadas por bombeo a la temperatura de la adsorción; deben ser producidas por especies lábiles formadas por interacciones débiles adsorbente-adsorbato, que dan lugar a un precursor del carbonato encontrado a temperaturas más altas.

Las bandas de la especie formada a 773 K se eliminan por bombeo prolongado en alto vacío a dicha temperatura. La especie formada a 573 K se elimina

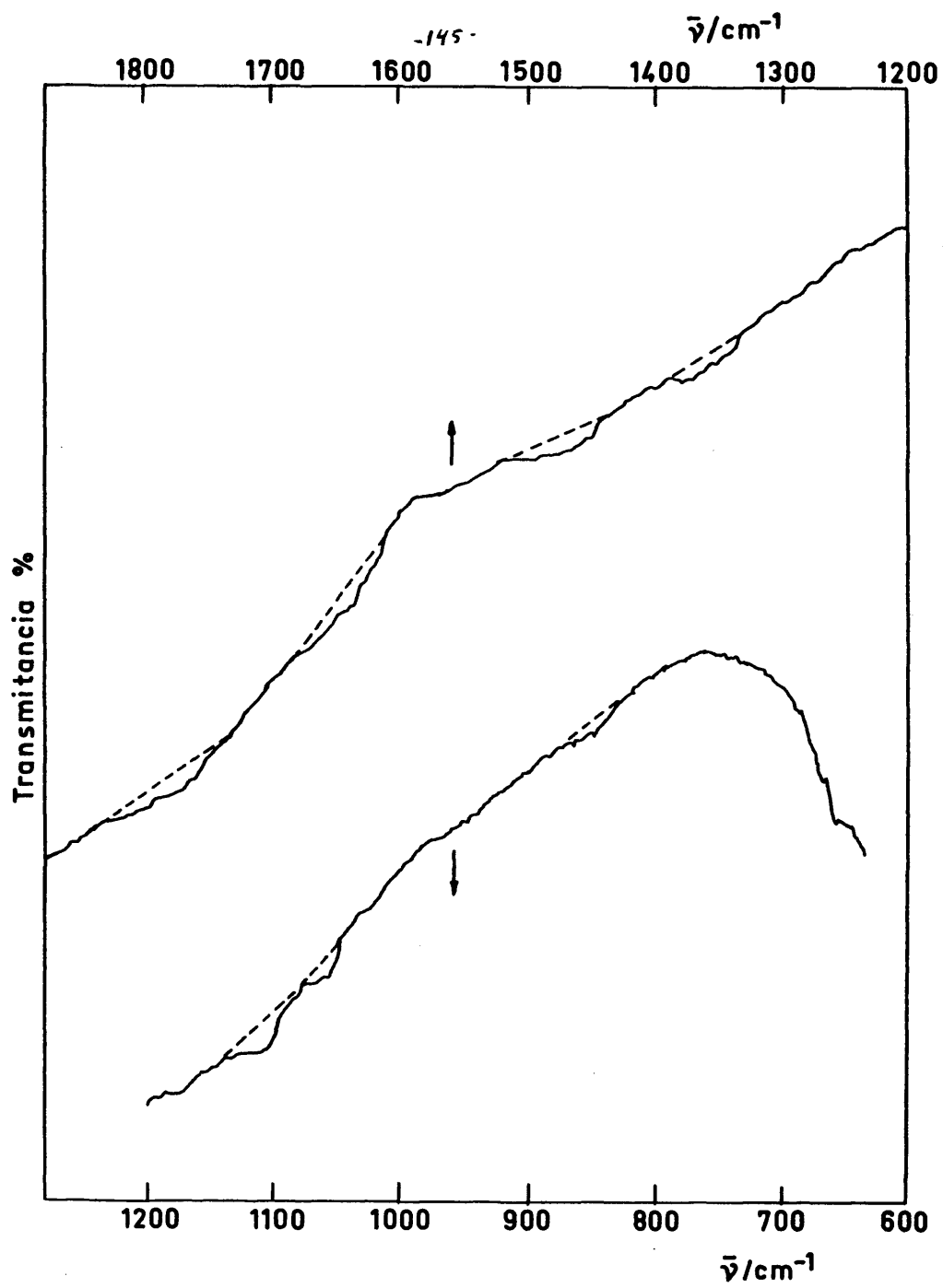


Fig. 47

parcialmente por evacuación a 473 K y totalmente a 573 K. Las bandas producidas por adsorción a 423 K desaparecen por evacuación en alto vacío a temperatura ambiente. Estos resultados indican que las especies formadas a temperaturas bajas son notablemente más lábiles que las detectadas entre 573-773 K y sugieren la formación de diferentes tipos de carbonatos superficiales.

El hecho de que el sistema $\text{CO}_2/\text{LaCoO}_3$ obedezca al modelo de Freundlich indica que la superficie del adsorbente (en donde, como se ha dicho en (V.3.1) coexisten Co^{3+} y Co^{2+}) es heterogénea. Asimismo, la anchura de las bandas en el espectro infrarrojo (Fig. 47) refleja cierta heterogeneidad superficial. Las diferentes especies adsorbidas, detectadas entre 423 y 773 K, probablemente son carbonatos monodentados enlazados a iones cobalto con diferentes estados de oxidación.

VIII. 6. COADSORCION

En la Figura 48 se dan las isothermas de adsorción de CO_2 a 298 K sobre LaCoO_3 con O_2 (a) y CO (b) preadsorbidos. Las isothermas realizadas sobre una superficie con $\text{CO} + \text{O}_2$ y $\text{O}_2 + \text{CO}$ preadsorbidos son similares en forma y magnitud a las representadas en la Figura 48b. En la Tabla 31 se indican cantidades adsorbidas y recubrimientos a 200 mm Hg.

El CO_2 adsorbido irreversiblemente sobre una superficie limpia representa el 64 % de la adsorción total. La adsorción de CO_2 con O_2 preadsorbido es prácticamente igual a la registrada sobre una superficie limpia lo cual sugiere que la adsorción de CO_2 y O_2 es no competitiva, esto es, ambos gases se adsorben sobre diferentes centros.

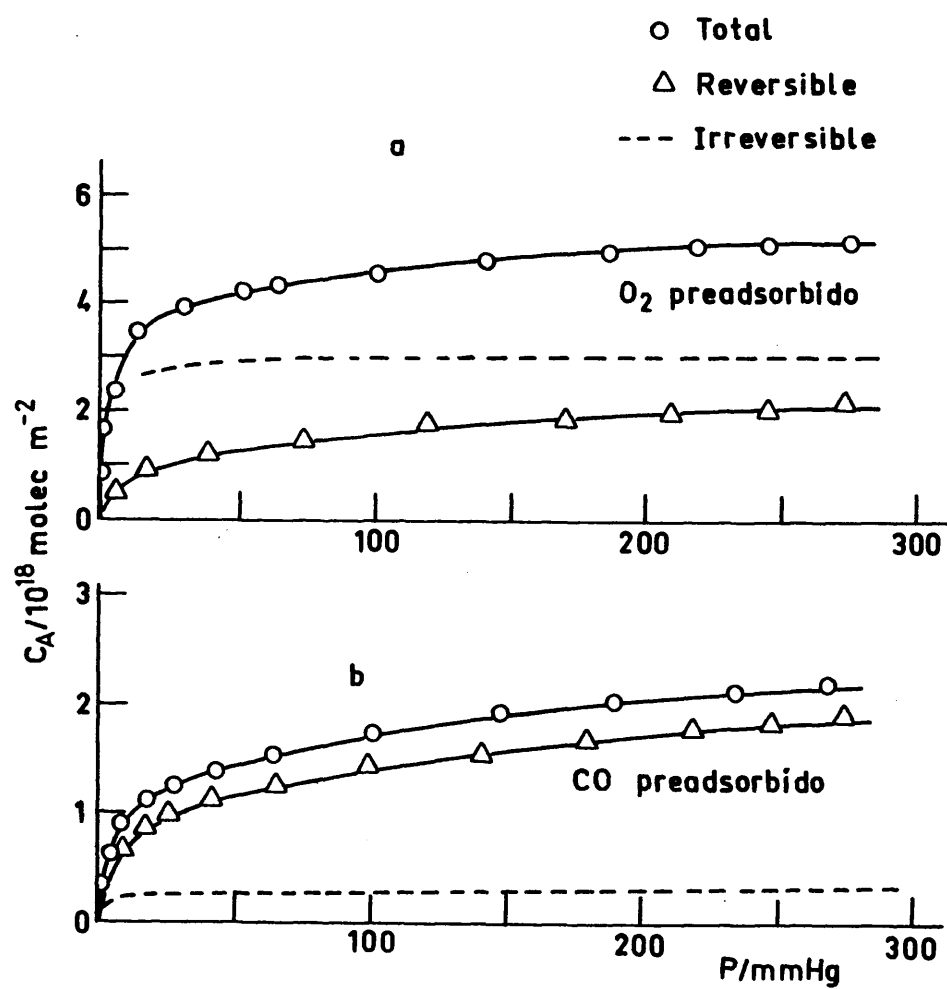


Fig. 48

T A B L A 3 1

Adsorción de CO_2 (C_A) a 298 K y 200 mm Hg sobre una superficie limpia de LaCoO_3 y sobre una superficie con O_2 y/o CO preadsorbidos. Se tomó un valor de $17,0 \text{ \AA}^2$ para la sección transversal de la molécula de CO_2

| Condiciones | Irreversible | | Reversible | | Total | |
|----------------------------------|---|----------|---|----------|---|----------|
| | $C_A/10^{18}$ molec. m^{-2} | θ | $C_A/10^{18}$ molec. m^{-2} | θ | $C_A/10^{18}$ molec. m^{-2} | θ |
| Superf. limpia | 3,21 | 0,55 | 1,83 | 0,31 | 5,04 | 0,86 |
| O_2 preads. | 3,06 | 0,52 | 1,96 | 0,33 | 5,02 | 0,85 |
| CO preads. | 0,31 | 0,05 | 1,72 | 0,29 | 2,03 | 0,34 |
| $\text{O}_2 + \text{CO}$ preads. | 0,53 | 0,09 | 1,72 | 0,29 | 2,26 | 0,38 |
| $\text{CO} + \text{O}_2$ preads. | 0,44 | 0,07 | 1,71 | 0,29 | 2,15 | 0,37 |

En las isothermas con CO preadsorbido, Figura 48b, se observa una notable disminución en la adsorción irreversible (Tabla 31) que, a 200 mm Hg, equivale al 9,6 % de la adsorción irreversible medida sobre una superficie limpia. Esto indica una fuerte competición entre las moléculas de CO y CO₂ por el mismo centro. La preadsorción de CO+O₂ y O₂+CO dio lugar a una adsorción de CO₂ comparable a la observada sobre una superficie con CO preadsorbido. Sin embargo, en aquellos casos, la presencia de O₂ sobre la superficie provoca un aumento en la adsorción irreversible que, en cualquier caso, es muy inferior a la adsorción irreversible sobre una superficie limpia. Esto confirma la competición, antes mencionada, entre el CO₂ y el CO por el mismo centro.

Praliand et al (93) midieron la misma cantidad de CO₂ irreversiblemente adsorbido sobre una superficie limpia de MnO₂ y sobre una superficie con O₂ preadsorbido; la preadsorción de CO₂ no afecta a la adsorción subsiguiente de O₂. Todo ello indica que el O₂ y el CO₂ se adsorben sobre sitios diferentes. Por otra parte, la superficie pretratada con CO adsorbió sólo el 10 % del CO₂ adsorbido sobre una superficie limpia. Del mismo modo, la adsorción previa de CO₂ causó un notable decrecimiento en la adsorción de CO indicando que ambos gases se adsorben sobre los mismos centros superficiales, O²⁻. Brau y Claudel (90) observaron, mediante coadsorción y espectroscopía infrarroja, que el CO y el CO₂ se adsorben sobre el mismo centro, en un óxido mixto de uranio y torio, produciendo carbonatos. Courtois y Teichner (100), sin embargo, observaron que ni el O₂ ni el CO se adsorben sobre NiO con CO₂ preadsorbido; estos autores detectaron la formación de carbonatos por adsorción de CO₂ sobre una superficie previamente oxidada y concluyeron que, contrariamente al sistema CO₂/

/LaCoO₃, el CO, el O₂ y el CO₂ se adsorben sobre el mismo centro catiónico, Ni²⁺.

Rousseau et al. (101) observaron que el CO₂ se adsorbe sobre MnO₂ que posee todo su oxígeno superficial (desgasificado a temperaturas inferiores a 373 K), mientras que el MnO₂ que ha perdido oxígeno, por desgasificación a temperaturas más altas, no adsorbe este gas. En nuestro sistema, el hecho de que la adsorción de CO₂ sobre una superficie limpia permanece constante en experimentos sucesivos, parece indicar que la superficie de LaCoO₃ permanece inalterada y su capacidad para formar carbonatos no cambia.

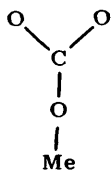
Las curvas de adsorción de CO₂ sobre una superficie limpia y sobre una superficie con O₂ preadsorbido (Fig. 48 a) muestran una pendiente moderada a presiones superiores a 100 mm Hg mientras que las correspondientes a la adsorción de CO₂ sobre una superficie con CO (Fig. 48 b), CO + O₂ y O₂ + CO preadsorbidos exhiben en su parte final una pendiente mucho más pronunciada. Este efecto, como sucede en el sistema CO/LaCoO₃, es debido a la mayor proporción de adsorción reversible en la adsorción total, para estos últimos casos.

En las diferentes condiciones experimentales estudiadas (Tabla 31), la adsorción irreversible varía por un orden de 10 mientras que la adsorción reversible cambia sólo por un factor de 1.1; esto sugiere un carácter de quimisorción para la parte irreversible y de fisisorción, insensible a la presencia del gas preadsorbido, para la parte reversible.

VIII. 7. ESPECIES ADSORBIDAS

Los resultados obtenidos indican que el CO₂ se adsorbe sobre el LaCoO₃

de dos formas diferentes. La especie fisisorbida (195-373 K) presenta algunas características de adsorción ideal de Langmuir, si bien las entropías calculadas apuntan hacia una adsorción deslocalizada. Los datos de coadsorción muestran que a 298 K tiene lugar, además, quimisorción (parte irreversible). A 423 K y temperaturas superiores se observó, por espectroscopía infrarroja, la presencia de carbonatos monodentados:



lo cual indica que los iones O^{2-} son los centros de adsorción para el CO_2 . La diferente labilidad de estas especies se atribuye a carbonatos enlazados a iones cobalto con diferentes estados de oxidación.

Finalmente, es interesante hacer notar el paralelismo observado entre la adsorción de CO_2 (la rama ascendente de la isóbara comienza a 373 K) y la actividad catalítica para la oxidación de CO (el $LaCoO_3$ es catalíticamente activo a temperaturas superiores a 373 K).

IX. CINETICA Y MECANISMO DE LA REACCION DE OXIDACION DE CO SO-

BRE LaCoO₃

IX. 1. RESULTADOS CINETICOS

En las Figuras 49, 50 y 51 se representan los resultados cinéticos de la oxidación catalítica de CO sobre LaCoO₃, obtenidos en el intervalo de temperaturas 393-428 K, a conversiones inferiores al 10 %. Cada valor experimental es la media aritmética de los resultados de tres experimentos. La influencia del CO en la velocidad de reacción se estudió variando su presión parcial entre 0 y 5,06 mm Hg, manteniendo la presión parcial de O₂ constante e igual a 2,53 mm Hg. De forma similar, se estudió la influencia del O₂ por variación de su presión parcial entre 0 y 2,53 mm Hg con una presión constante de CO de 5,06 mm Hg. Los experimentos con CO₂ en la mezcla reactante se llevaron a cabo mediante variación de su presión parcial entre 0 y 5,06 mm Hg, manteniendo constantes las presiones parciales de CO (5,06 mm Hg) y O₂ (2,53 mm Hg). Se observó un fuerte efecto inhibidor del CO₂ similar al observado por George et al. (66) para la oxidación de CO sobre los óxidos con estructura de perovskita LaCoO₃ y MeTiO₃ (Me = metales alcalinotérreos).

IX. 2. ESPECIES SUPERFICIALES

Para proponer el mecanismo de la oxidación catalítica de CO sobre LaCoO₃, mediante el análisis de los datos cinéticos obtenidos, es conveniente

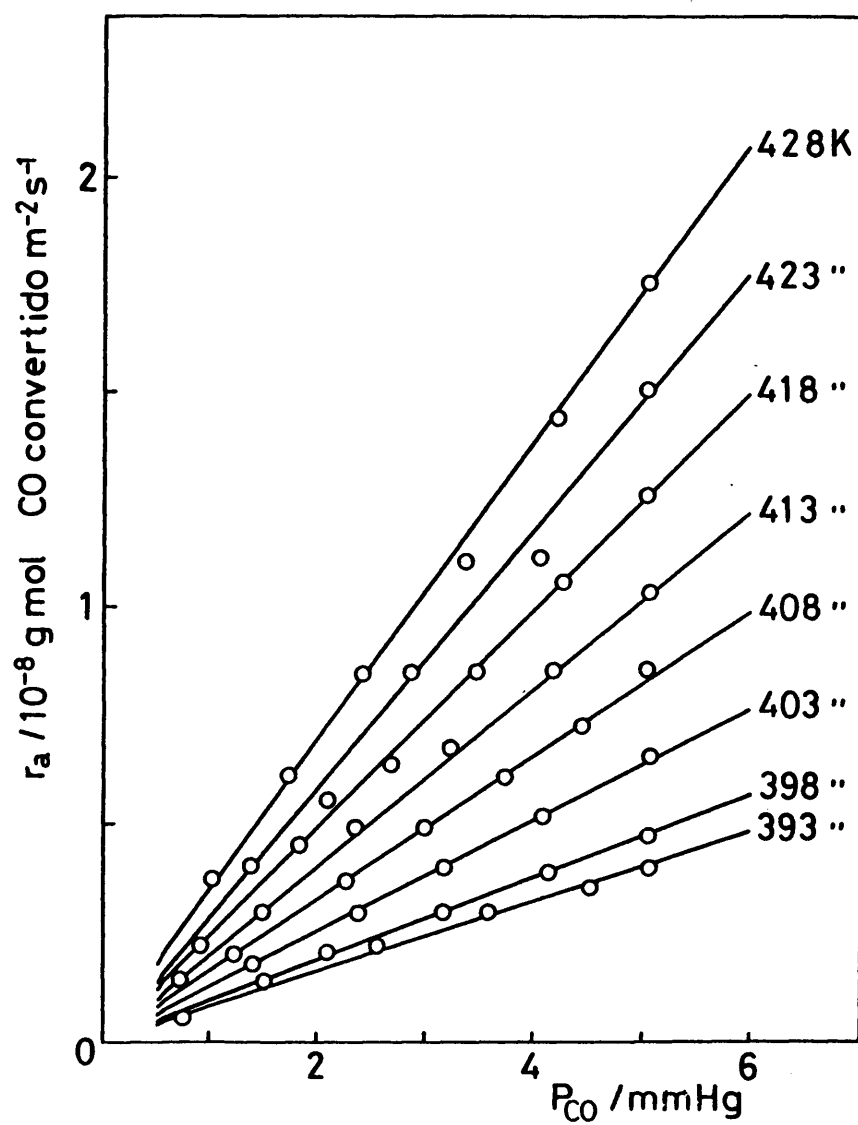


Fig. 49

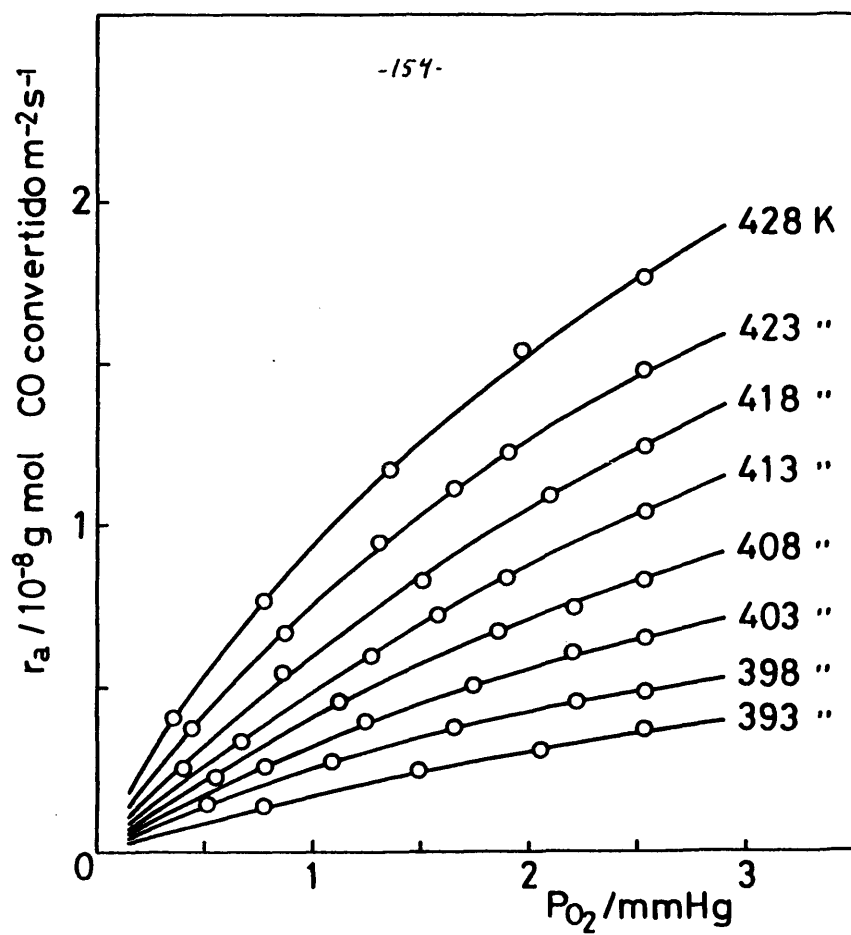


Fig. 50

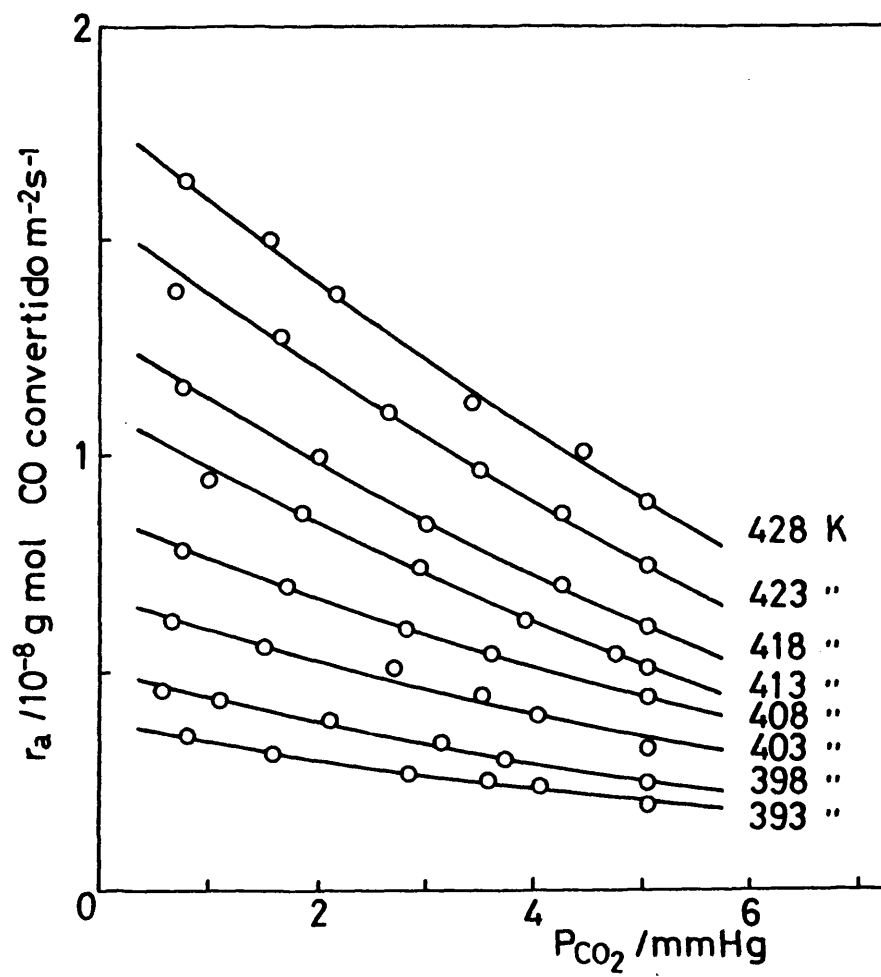


Fig. 51

hacer unas breves consideraciones sobre las especies superficiales formadas.

A continuación se recogen los datos que presentan más interés.

Los experimentos de coadsorción $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{CO}_2$ y de espectroscopía infrarroja mostraron que el CO y el CO_2 se adsorben sobre el mismo centro (O^{2-}), mientras que el oxígeno se adsorbe sobre centros metálicos (Co^{2+} , Co^{3+}). Los iones $\text{La}^{3+}(\text{d}^0)$ catalíticamente inactivos, según Iwamoto et al. (60), no deben jugar un papel importante.

Por resonancia de spin electrónico se observó, a 423 K, la formación de O_2^- adsorbido sobre Co^{2+} que rápidamente se convierte en una especie diamagnética, probablemente O_2^- a través de O^- . Por otra parte la casi coincidencia de la temperatura mínima a la cual el LaCoO_3 es catalíticamente activo para la oxidación de CO (373 K) con la temperatura a la que comienza la segunda rama descendente de la isobara, correspondiente a oxígeno adsorbido disociativamente (423 K), sugiere que la actividad de este óxido está íntimamente relacionada con su capacidad para producir oxígeno atómico. La especie activa, como ocurre en la oxidación de CO sobre NiO (91) y CoO (102), debe ser O^- . Su alta reactividad podría explicar la imposibilidad de su detección. Por espectroscopía infrarroja se observó que CO y CO_2 se adsorben sobre LaCoO_3 produciendo carbonatos bi y monodentados, respectivamente. Los resultados obtenidos (VII.5, VII.6) indican, asimismo, que en la superficie del óxido no se forman carbonilos.

Finalmente, en virtud de los datos de adsorción descritos (VI, VII), puede afirmarse que el LaCoO_3 tiene una alta capacidad para activar las moléculas de CO y O_2 a temperaturas relativamente bajas (por encima de 373 K).

IX. 3. ANALISIS CINETICO

Para el análisis de los datos cinéticos se utilizó la ecuación general:

$$r_a = k \frac{\theta_{CO} \theta_{O_2}}{\theta_{CO_2}} \quad (21)$$

donde r_a es la velocidad de reacción; θ_{CO} , θ_{O_2} , θ_{CO_2} son los recubrimientos superficiales de CO, O_2 y CO_2 respectivamente y k es la constante específica de velocidad. Mediante los modelos de Hougen y Watson, considerando la reacción de superficie como etapa controlante del proceso total, θ_i pueden ser expresados (suponiendo adsorción ideal) en función de las presiones gaseosas P_i y los coeficientes de adsorción b_i .

Los resultados de adsorción y espectroscópicos descritos anteriormente y los obtenidos por George et al (66) sobre esta misma reacción catalizada por $LaCoO_3$ apuntan hacia un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que transcurre por interacción de CO adsorbido con O_2 disociativamente adsorbido, compitiendo CO y CO_2 por el mismo centro de adsorción mientras que el O_2 se adsorbe sobre centros diferentes. Con estos presupuestos, la ecuación (21) se transforma en:

$$r_a = kK \frac{P_{CO} P_{O_2}}{P_{CO_2}} \frac{1}{\left[1 + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + b_{CO} P_{CO} + b_{CO_2} P_{CO_2}\right]^2} \quad (22)$$

En las Figuras 52 y 53 se representan los datos experimentales de acuerdo con la forma lineal de la ecuación (22), $(P_{O_2}/r_a)^{1/2}$ vs $P_{O_2}^{1/2}$ y r_a^{-1} vs P_{CO_2} para presiones parciales variables de O_2 y CO_2 , respectivamente. Para presión parcial de CO variable, las representaciones r_a vs P_{CO} deben ser líneas rectas como efectivamente ocurre (Fig. 49). Estos resultados apoyan las suposiciones introdu-

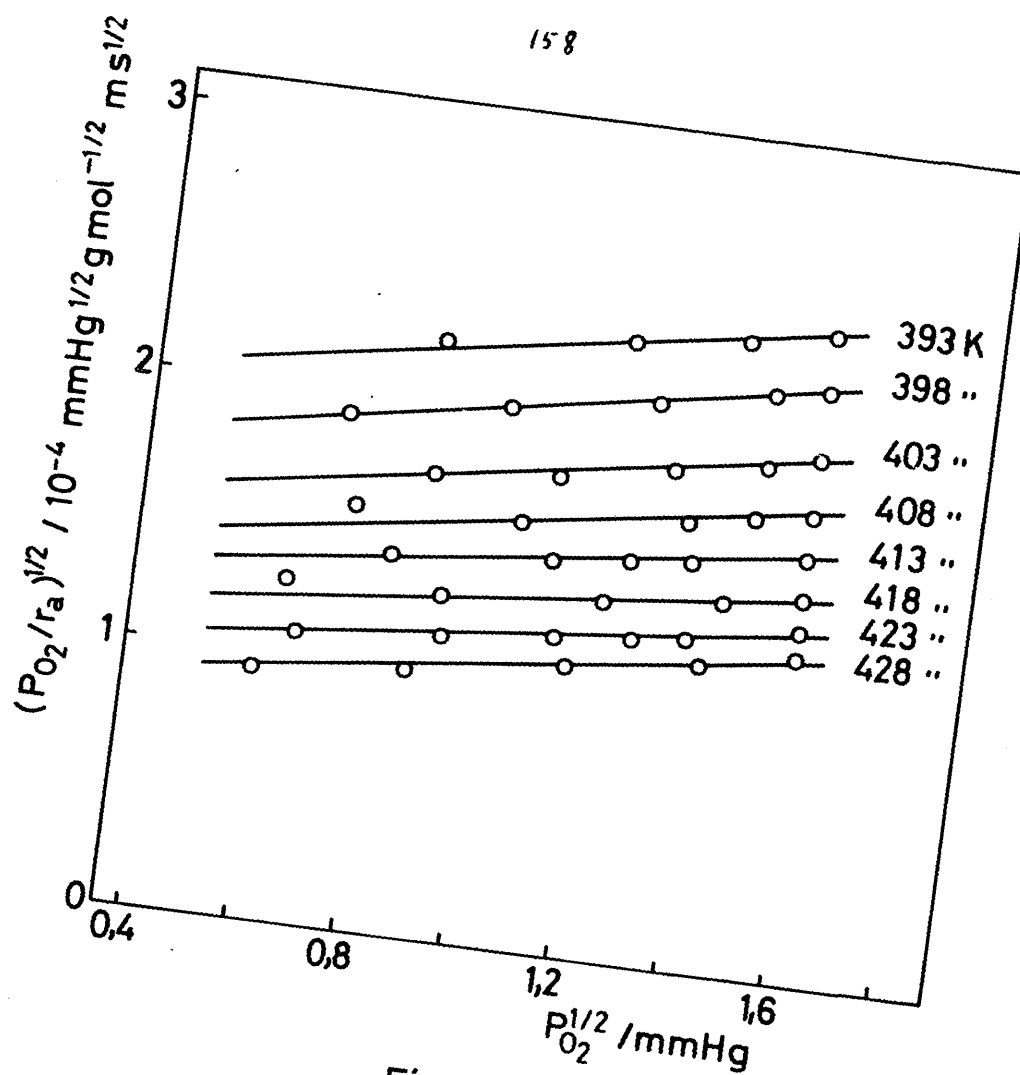


Fig. 52

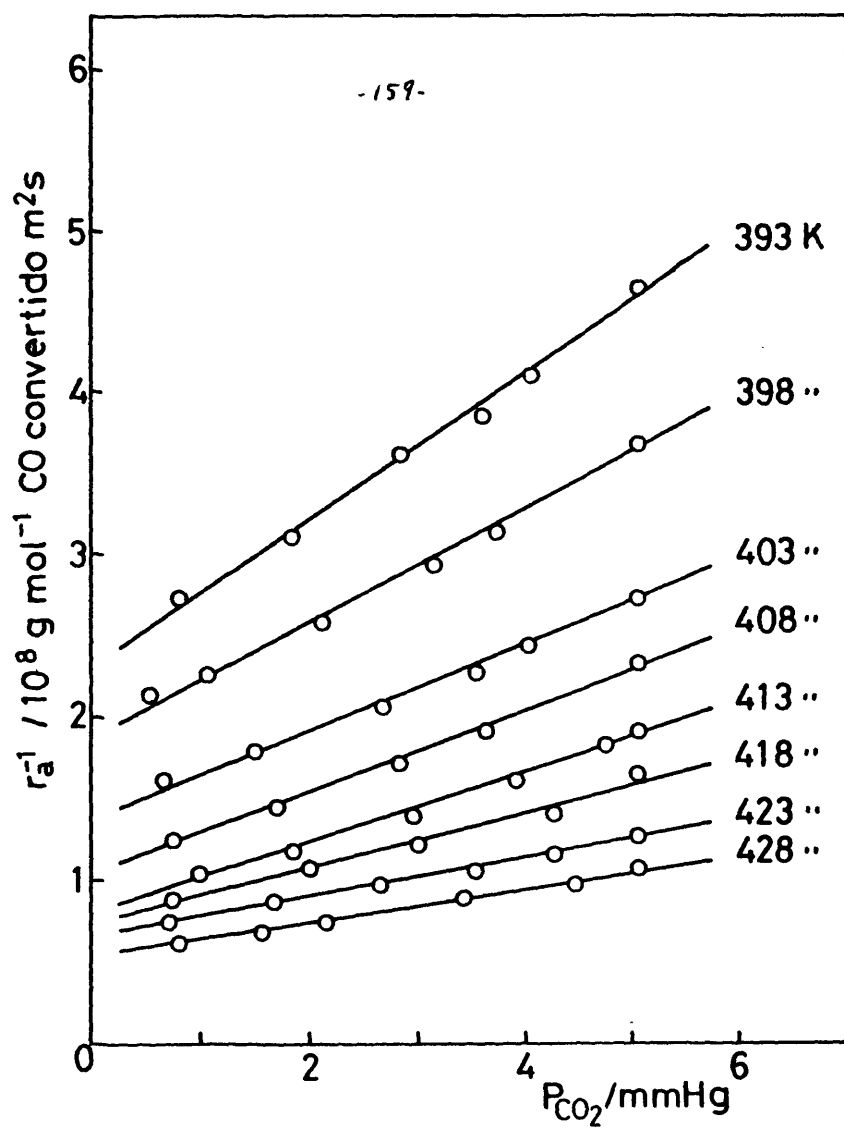


Fig. 53

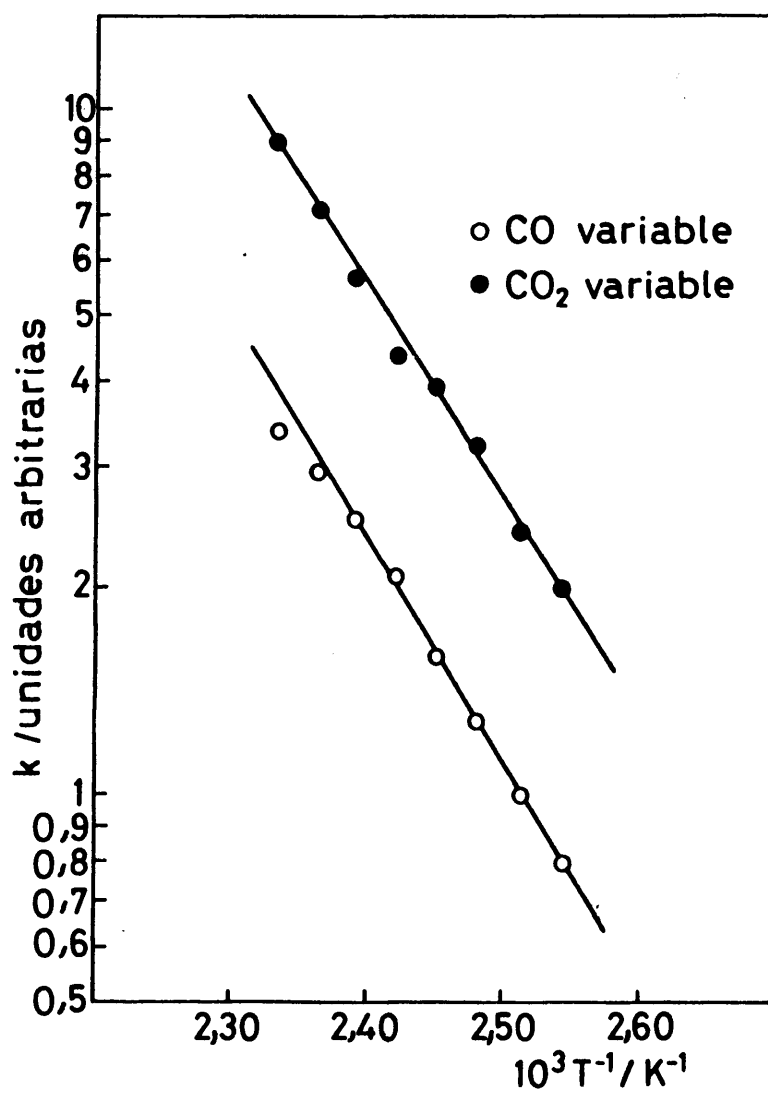
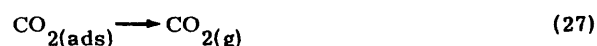
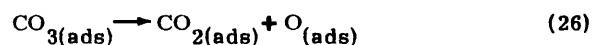
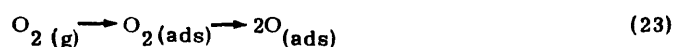


Fig. 54

cidas en la ecuación (21). A partir de representaciones de Arrhenius ($\ln k$ vs T^{-1}) (Fig. 54) se calculó una energía de activación de 61 kJ mol^{-1} , similar a la dada en (V. 1) e inferior a la encontrada por Yao (10) para el mismo sistema catalítico; esta diferencia puede ser debida a que el autor mencionado utiliza una muestra de LaCoO_3 preparada por calcinación a 1373 K con características texturales muy diferentes ($S_{\text{BET}} \approx 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) a las del LaCoO_3 (cn) empleado en este trabajo.

IX. 4. MECANISMO

A partir de los resultados obtenidos, se propone el siguiente esquema para el mecanismo de la oxidación de CO sobre LaCoO_3 :



(g) y (ads) indican la fase gas y el estado adsorbido; la etapa (25) debe ser controlante. El oxígeno se adsorbe en forma molecular (O_2^-) sobre iones cobalto de bajo estado de oxidación (Co^{2+}). Esta especie se disocia produciendo oxígeno atómico (O^-) adsorbido sobre el mismo centro metálico. A su vez el CO se adsorbe sobre iones O^{2-} superficiales dando lugar a especies lábiles que interaccionan con O^- produciendo un carbonato bidentado. Esta especie se transforma en un carbonato monodentado, más lábil, que se descompone fácilmente en $\text{CO}_2 (\text{ads})$ y $\text{O} (\text{ads})$.

Finalmente tiene lugar la desorción de CO_2 . Asimismo, varios autores, utilizan como catalizadores los óxidos simples Fe_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , ZnO (103), NiO , CuO (91, 104-106) y soluciones sólidas CoO-MgO (4), sugieren para esta reacción, a temperaturas inferiores a 450-500 K, un mecanismo por el que ambos reactantes se adsorben sobre la superficie del catalizador para dar un complejo CO_3 adsorbido.

Iwamoto et al (60) mostraron que los óxidos metálicos que son catalizadores de oxidación selectiva adsorben sólo pequeñas cantidades de oxígeno, mientras que aquéllos que catalizan reacciones de oxidación total son buenos adsorbentes. Por otra parte, Kubokawa y Ono (107) observaron que el oxígeno de red no tiene ningún poder de oxidación en catalizadores de oxidación total; sin embargo, en catalizadores efectivos para oxidación selectiva juega un papel importante. Estos resultados indican que el oxígeno adsorbido debe estar relacionado a oxidación total, mientras que el oxígeno de red, menos reactivo, debe participar en oxidación selectiva.

Voorhoeve (62) ha propuesto que la oxidación de CO con O_2 , sobre perovskitas, entre 373 y 573 K, tiene lugar según un mecanismo de catálisis suprafacial en el que el catalizador suministra orbitales electrónicos de adecuadas simetría y energía para el enlace con reactantes y especies intermedias. Los resultados de actividad catalítica (V. 3. 1.) y de coadsorción de O_2 (VI. 6) apuntan hacia un mecanismo de este tipo. En efecto, al preadsorber CO sobre LaCoO_3 , la adsorción total de O_2 no experimenta limitación alguna (Tabla 20); por tanto, para relaciones estequiométricas $\text{CO}/\text{O}_2 \geq 2$ se dispondría del oxígeno adsorbido necesario para reoxidar la superficie, en el caso de que la reacción catalítica tuviera lugar por un mecanismo de Mars-van Krevelen de catálisis intrafacial, y la actividad catalítica, en contra de lo observado, no debería experimentar disminución alguna. Por consiguiente

- 163 -

te, la oxidación de CO sobre LaCoO_3 , en la zona de temperaturas estudiada, debe tener lugar, como se indica en el mecanismo propuesto, sin que el oxígeno de red sea consumido y regenerado en el proceso.

X. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta Memoria se describe un estudio sobre las propiedades de adsorción y catalíticas para la oxidación de CO, de óxidos LaMeO_3 (Me = V, Cr, Mn, Fe, Co y Ni). Su interés viene determinado por el escaso trabajo realizado acerca de las propiedades superficiales, y por la alta actividad catalítica en procesos de oxidación total, de estos compuestos, que los ha convertido en sustitutos potenciales de los metales nobles como catalizadores para la eliminación de contaminantes atmosféricos.

Se realizó un estudio sobre los métodos de preparación apropiados para la obtención de estos óxidos con características adecuadas para su uso como adsorbentes y catalizadores. Los productos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y determinación del tamaño de partícula, superficie específica, estructura porosa, etc. Se llevaron a cabo experimentos dirigidos al estudio de la influencia del método de preparación, del metal de transición y de las condiciones de operación en su actividad catalítica para la oxidación de CO. Se realizó un amplio trabajo experimental sobre la perovskita LaCoO_3 (que exhibió la actividad catalítica más alta) que incluye la obtención de datos de equilibrio de adsorción de O_2 , CO y CO_2 , cálculo de magnitudes termodinámicas, identificación por espectroscopía infrarroja y resonancia de spin electrónico de las especies superficiales formadas, naturaleza de los centros de adsorción, etc. Utilizando este óxido como catalizador, se estudió la cinética de la oxidación de CO

en régimen diferencial. En base a los resultados obtenidos se propone el mecanismo más probable para esta reacción catalítica. Del trabajo realizado se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Mediante la descomposición de cianuros complejos se obtienen perovskitas LaMeO_3 de superficie específica moderadamente alta. La descomposición de oxalatos coprecipitados exige temperaturas superiores a los 1100 K y da lugar a óxidos de superficie específica baja.
2. El carácter escalonado de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre algunos de los óxidos estudiados se supone que es debido a la presencia de fuertes interacciones laterales entre moléculas adsorbidas sobre una superficie heterogénea.
3. La actividad catalítica para la oxidación de CO, de los óxidos LaMeO_3 , depende notablemente del método de preparación. Las diferencias observadas deben estar relacionadas con los diferentes grados de heterogeneidad superficial de las muestras.
4. En la serie LaMeO_3 se observaron máximos de actividad catalítica para los iones Mn^{3+} y Co^{3+} en posición B. Siguiendo los razonamientos de Dowden y Wells de simetría local en superficies sólidas se pone de manifiesto la importancia de las interacciones localizadas, y de los átomos superficiales como centros activos, en Quimisorción y Catálisis.
5. Entre 113 y 228 K el O_2 se encuentra sobre la superficie del LaCoO_3 parcialmente quimisorbido. La entropía de la fase adsorbida indica que el oxígeno a 169 K posee movilidad de traslación en dos dimensiones mientras que a 598 K ha perdido grados de libertad de rotación. Por resonancia de spin electrónico se detectó la formación de O_2^- adsorbido sobre Co^{2+} que a temperaturas supe-

riores a la ambiente se transforma rápidamente en una especie diamagnética (probablemente O^{2-} a través de O^-).

La coincidencia de la temperatura de comienzo de la segunda rama descendente de la isóbara, correspondiente a oxígeno disociado, con la temperatura mínima a la que el $LaCoO_3$ es catalíticamente activo en la oxidación de CO sugiere que la actividad de este óxido debe estar relacionada con su capacidad para producir oxígeno atómico.

6. A temperaturas superiores a la ambiente, el CO, al menos parcialmente, se encuentra quimisorbido dando lugar a la formación de carbonatos bidentados. Entre 573 y 648 K la molécula adsorbida posee movilidad traslacional en dos dimensiones. Por encima de 673 K la adsorción de CO produce reducción de la masa del sólido.

7. El CO_2 , incluso a temperaturas elevadas, se adsorbe sobre la superficie del $LaCoO_3$ con calores isostéricos bajos dando lugar a la formación de carbonatos monodentados que son eliminados a la temperatura de la adsorción o a temperaturas más bajas.

8. Los datos de coadsorción de O_2 -CO- CO_2 sobre $LaCoO_3$, a 298 K, muestran que estos gases se adsorben de forma irreversible y reversible siendo el O_2 el único gas cuya adsorción reversible es sensible a la naturaleza del gas preadsorbido. El CO y el CO_2 se adsorben sobre el mismo centro (O^{2-}) mientras que el O_2 se adsorbe sobre centros diferentes (Co^{2+} , Co^{3+}).

9. Los datos cinéticos correspondientes a la oxidación catalítica de CO sobre $LaCoO_3$ se ajustaron, satisfactoriamente, según el método de Hougen y Watson, a una ecuación que tiene en cuenta los resultados de adsorción y de identificación de las especies superficiales formadas.

10. A la luz de los resultados obtenidos (de adsorción, espectroscópicos y cinéticos) se propone, para la oxidación de CO sobre LaCoO_3 , a temperaturas comprendidas entre 373 y 428 K, un mecanismo de catálisis suprafacial por el cual el CO adsorbido sobre aniones superficiales (O^{2-}) interacciona con oxígeno disociativamente adsorbido (de forma reversible) sobre iones metálicos (Co^{2+}) para producir una especie carbonato que se descompone fácilmente con formación y desorción de CO_2 , siendo la reacción superficial la etapa controlante.

XI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Voorhoeve, R.J.H., Johnson, Jr., D.W., Remeika, J.P. y Gallagher, P.K., Science 195, 827 (1977).
- (2) Trimm, D.L., Pure and Appl. Chem. 50, 1147 (1978)
- (3) Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P. y Trimble, L.E., Ann. N.Y. Acad. Sci. 272, 3 (1976).
- (4) Kluz, Z. y Wojtaszczyk, A., Z. Phys. Chem. Neue Folge 111, 225 (1978).
- (5) Goldschmidt, V.M., "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente", VII-VIII (1927).
- (6) Libby, W.F., Science 171, 499 (1971).
- (7) Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P., Freeland, P.E. y Matthias, B.T., Science 177, 353 (1972).
- (8) Banerle, G.L., Thomas, N.T. y Nobe, K., Chem. Eng. J. (Loughborough) 4, 199 (1972).
- (9) Berkstresser, G. W., Ph. D. Thesis, Univ. of Southern California (1973).
- (10) Yao, Y.F.Y., J. Catal. 36, 266 (1975).
- (11) Jhaveri, N.C., Caretto, L.S. y Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14, 142 (1975).
- (12) Mai, G., Slepman, R. y Kummer, F., Ger. Pat. 2155338 (1973); US Pat. 3901828 (1975)
- (13) Sorenson, S.C., Wronkiewicz, J.A., Sis, L.B. y Wirtz, G.P., Ceram. Bull. 53, 446 (1974).
- (14) Voorhoeve, R.J.H., Trimble, L.E. y Khattak, C.P., Mater. Res. Bull. 9, 655 (1974).

- (15) Voorhoeve, R.J.H., Remeika, J.P. y Johnson, Jr., D. W., *Science* 180, 62 (1973).
- (16) Katz, S., Croat, J.J. y Laukonis, J.V., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14, 274 (1975).
- (17) Gallagher, P.K., Johnson, Jr., D.W., Remeika, J.P., Schrey, F., Trimble, L.E., Vogel, F.M. y Voorhoeve, R.J.H., *Mater. Res. Bull.* 10, 623 (1975).
- (18) Lauder, A., *Chem. Eng. News* 53, 8 (1975).
- (19) Meadowcroft, D.B., *Nature* 226, 847 (1970).
- (20) Meadowcroft, D.B., *Proc. Int. Conf. Strontium Containing Compounds*, Atlantic Industrial Research Institute, T.J. Gray, Ed., Halifax, Nova Scotia, 1973.
- (21) Sazonov, L.A., Moskvina, Z.V. y Artamonov, E.V., *Kinet. Katal.* 15, 120 (1974).
- (22) Bazes, J.G.I., Caretto, L.S. y Nobe, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 14, 264 (1975).
- (23) Raj, S.L. y Srinivasan, V., *J. Catal.* 65, 121 (1980).
- (24) Ichimura, K., Inoue, Y., Kojima, I., Miyazaki, E. y Yasumori, I., *Proc. Int. Congr. Catalysis*, 7th, Tokyo, 1980, B44.
- (25) Petunchi, J.O., Ulla, M.A., Nicastro, J.L. y Lombardo, E.A., *Actas 7º Simp. Iberoamer. Catalisis*, J.M. Parera (Incape) Ed., p. 118, Santa Fe, 1980.
- (26) Cusumano, S.A., Dalla Beta, R.A. y Levy, R.B., "Catalysis in Coal Conversion", p. 101, 106, 195, Academic Press, New York, 1978.
- (27) Vrieland, E.G., *J. Catal.* 32, 415 (1974).
- (28) Conner, C., Soled, S. y Signorelli, A., *Proc. Int. Congr. Catalysis*, 7th, Tokyo, 1980, B40.

- (29) Le Coustumer, L.R., Bonnelle, J.P., Lories, J. y Clerc, F., C.R.C. Acad. Sci. Paris, 285, 49 (1977).
- (30) Shimizu, T., Chem. Lett. 1980, 1.
- (31) Goodenough, J.B., "Progress in Solid State Chemistry, vol. 5, H. Reis Ed., p. 145, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- (32) Rao, C.N.R. y Bhide, V.G., Proc. Am. Inst. Phys. Conf. 18, 504 (1974).
- (33) Sis, L.B., Wirtz, G.P. y Sorenson, S.C., J. Appl. Phys. 44, 5583 (1973).
- (34) Dickens, P.G. y Whittingham, M.S., Quart. Rev. (London) 22, 30 (1968).
- (35) Tofield, B.C., J. Solid. State Chem. 12, 270 (1975).
- (36) Sleight, A.W., Mater. Res. Bull. 9, 1177 (1974).
- (37) Wolfram, T., Hurst, R. y Morin, F.J., Phys. Rev. B 15, 1151 (1977).
- (38) Nagasubramanian, G., Viswanathan, B. y Sastri, M.V.C., Indian J. Chem. 16A, 639 (1978).
- (39) Chien, M.W., Pearson, I.M. y Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14, 131 (1975).
- (40) Otto, K. y Shelef, M., J. Catal. 18, 184 (1970).
- (41) Courty, P. y Marcilly, C., "Preparation of Catalysts I", B. Delmon, P.A. Jacobs y G. Poncelet, Eds., p. 119, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- (42) Delmon, B. y De Keizer, N., "Recueil des Conférences, Ecole de Printemps: Aspects théoriques et pratiques de la Catalyse d'oxidation", Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon-Ecully, p. II-1, 1978.
- (43) Johnson, Jr., D.W. y Gallagher, P.K., Thermochim. Acta 7, 303 (1973).
- (44) Gallagher, P.K., Mater. Res. Bull. 3, 225 (1968).
- (45) Menyuk, N., Dwight, K. y Raccach, P.M., J. Phys. Chem. Solids 28, 549 (1967).
- (46) Nag, K. y Roy, A., Thermochim. Acta 17, 247 (1976).
- (47) Glassner, A., Levy, E., Steinberg, M. y Bodenheimer, W., Talanta 11, 405 (1964).

- (48) Gallagher, P.K., Johnson, Jr., D.W. y Schrey, F., Mater. Res. Bull. 9, 1345 (1974).
- (49) Marcilly, Ch., Courty, P. y Delmon, B., J. Amer. Ceram. Soc. 53, 56 (1970); Courty, Ph., Ajot, H., Marcilly, Ch. y Delmon, B., Powder Technol. 7, 21 (1973).
- (50) Gallagher, P.K. y Schrey, F., "Thermal Analysis"; vol. 2, R.F. Schwenker, Jr. y P.D. Garn, Eds., p. 929, Academic Press, New York, 1969.
- (51) Johnson, Jr., D.W., Gallagher, P.K., Schrey, F. y Rhodes, W.W., Amer. Ceram. Soc. Bull. 55, 520 (1976).
- (52) Pierce, C., J. Phys. Chem. 57, 149 (1953)
- (53) Lippens, B.C., Linsen, B.G. y de Boer, J.H., J. Catal. 3, 32 (1964); de Boer, J.H., Linsen, B.G. y Osinga, Th.J., J. Catal. 4, 643 (1965).
- (54) Broekhoff, J.C.P., "Preparation of Catalysts II", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet, Eds., p. 663, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1979.
- (55) Pierce, C. y Ewing, B., J. Phys. Chem. 68, 2562 (1964); Gammage, R.B., Fuller, Jr., E.L. y Holmes, H.F., J. Coll. Interf. Sci. 34, 428 (1970).
- (56) Nicholson, D. y Silvester, R.G., J. Coll. Interf. Sci. 62, 447 (1977).
- (57) Nonaka, A. e Ishizaki, E., J. Coll. Interf. Sci. 62, 381 (1977).
- (58) Somorjai, G.A., Science 201, 489 (1978).
- (59) Dowden, D.A. y Wells, D., Actes 2^{eme} Congr. Int. Catalyse, ed. Technip., Paris, 1961, 2, 1499.
- (60) Iwamoto, M., Yoda, Y., Yamazoe, N. y Seiyama, T., J. Phys. Chem. 82, 2564 (1978).
- (61) Boreskov, G.K., Proc. Int. Congr. Catalysis, 5th, J.W. Hightower, Ed., North-Holland/American Elsevier, Amsterdam, 1973, 2, 981.
- (62) Voorhoeve, R.J.H., "Advanced Materials in Catalysis", J.J. Burton y R.L. Garten, Eds., p. 149, Academic Press, New York, 1977.

- (63) Sazonov , L.A. , Moskvina, Z.V. y Artamonov, E.V. , Kinet. Katal. 15, 120 (1974).
- (64) Vickerman, J.C. , "Catalysis", vol. 2, John Wright and sons, Eds. , p. 107, London, 1978.
- (65) Trimm, D.L. , "Preparation of Catalysts II", B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Poncelet, Eds. , p. 1, Elsevier Scientific Publishing Co. , Amsterdam, 1979.
- (66) George, S. , Viswanathan, B. y Sastri, M.V.C. , Indian J. Chem. 15A, 285 (1977).
- (67) Pajares, J.A. , González de Prado, J.E. , García Fierro, J.L. , González Tejuca, L. y Weller, S.W. , J. Catal. 44, 421 (1976).
- (68) Hayward, D.O. y Trapnell, B.M.W. , "Chemisorption" (2nd. ed.), Butterworths, London, 1964.
- (69) Scholten, J.J.F. y Kruyer, S. , "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", B.G. Linsen, Ed. , p. 147, Academic Press, New York, 1970.
- (70) Clark, A. , "The theory of Adsorption and Catalysis", Academic Press, New York, 1970.
- (71) Knox, J.H. , "Molecular Thermodynamics", Wiley-Interscience, London, 1971.
- (72) Hill, T.H. , "An Introduction to statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, Reading, Mass. , 1960.
- (73) Zeldovitch, J.B. , Acta Physicochim. USSR 1, 961 (1935).
- (74) Temkin, M.I. y Levitch, V.E. , Zh. Fiz. Khim 20, 1441 (1946).
- (75) Halsey, G.D. y Taylor, H.S. , J. Chem Phys. 15, 624 (1947).
- (76) Halsey, G.D. , Advan. Catal. 4, 259 (1952)
- (77) González de Prado, J.E. , González Tejuca, L. , Pajares, J.A. y Soria, J.A. , Acta Cient. Venez. 24 (sup. 2), 189 (1973).
- (78) González de Prado, J.E. , Moreno, J. y Pajares J.A. , An. Quím. 71, 477 (1975).

- (79) Díez Tascón, J.M., González Tejuca, L., García Fierro, J.L. y Pajares, J.A., An. Quim. sup 1, 70 (1978).
- (80) Lunsford, J.H., Catal. Rev. 8, 135 (1973).
- (81) Bielanski, A. y Haber, J., Catal. Rev. Sci. Eng. 19, 1 (1979).
- (82) Gravelle, P.C., Marty, G., El Shobaky, G. y Teichner, S.J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1517 (1969).
- (83) Kemball, C., "Advances in Catalysis". 2, 233 (1950).
- (84) Couzi, M. y Huong, P.V., Ann. Chim. 9, 19 (1974).
- (85) Hair, M.L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1967.
- (86) Hertl, W. y Farrauto, R.J., J. Catal. 29, 352 (1973).
- (87) Hertl, W., J Catal. 31, 231 (1973).
- (88) Raskó, J. y Solymosi, F., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 95, 389 (1977).
- (89) Breakspere, R.J. y Al-Dugaither, M.A., Aust. J. Chem. 30, 241 (1977).
- (90) Brau, G. y Claudel, B., J. Chim. Phys. 66, 715 (1969).
- (91) Gravelle, P.C. y Teichner, S.J., "Advances in Catalysis", D.D. Eley, H. Pines y P.W. Weisz, Eds., vol 20, p. 167, Academic Press, New York, 1969.
- (92) Amber, C.H. y Seanor, D.A., Proc. Int. Congr. Catalysis, 3rd, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965, 450.
- (93) Praliaud, H., Rousseau, J. y Mathieu, M.V., J. Chim. Phys. 67, 1111 (1970).
- (94) Rosynek, M.P. y Magnuson, D.T., J. Catal. 48, 417 (1977).
- (95) Ueno, A., Hochmuth, J.K. y Bennett, C.O., J. Catal. 49, 225 (1977).
- (96) Ross, Jr., P.N. y Delgass, W.N., J. Catal. 33, 219 (1974).
- (97) Morterra, C., Zecchina, A., Coluccia, S. y Chiorino, A., J.C.S., Faraday Trans. I, 73, 1544 (1977).

- (98) Guglielminotti, E., Cerruti, L. y Borello, E., Gazz. Chim. Ital. 107, 447 (1977).
- (99) Caro, P.E., Sawyer, J.O. y Eyring, L., Spectrochim. Acta 28A, 1167 (1972).
- (100) Courtois, M. y Teichner, S.J., J. Catal. 1, 121 (1962).
- (101) Rousseau, J., Mathieu, M.V. y Voynova, S., J. Chim. Phys. 65, 1826 (1968).
- (102) El-Shobaky, G.A., Selim, M.M. y Hewaidy, I.F., Surf. Technol. 10, 55 (1980).
- (103) Kazansky, V.B., Kinet. Kataliz 14, 95 (1973).
- (104) Boreskov, G.K., Kinet. Kataliz 11, 2 (1970).
- (105) Marschneva, U.I., Boreskov, G.K. y Sokolovski, V.D., Kinet. Kataliz 13, 1209 (1972).
- (106) Boreskov, G.K., Marschneva, U.I., Doklady Akad. SSSR 213, 112 (1973).
- (107) Kubokawa, Y. y Ono, T., Bull. Chem. Soc. Japan 51, 3435 (1978).